Neue Untersuchungen über das Ruthenium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Karl Trenkner

aus Sandersleben.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1904.

Salzungen.

Druck von L. Scheermessers Buchdruckerei

1905.

Neue Untersuchungen über das Ruthenium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Karl Trenkner

aus Sandersleben.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1904.

Salzungen.

Druck von L. Scheermessers Buchdruckerei

1905.

Referent: Herr Professor Dr. **Otto Fischer.**

Dekan: Herr Professor Dr. **Noether.**

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. Otto Fischer,

für das Wohlwollen und das Interesse, welches er meinen Studien jeder Zeit entgegenbrachte, sowie Herrn

Privatdocent Dr. Alexander Gutbier,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0137

Meiner Mutter.

Übersicht.

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Darstellung von chemisch reinem Ruthenium .	9
III.	Über die Halogenverbindungen des Rutheniums .	11
IV.	Ruthenium-Ammoniakverbindungen	
	1. Additionsproducte	32
	2. Rutheniumbasen	37

Im Jahre 1750 erkannte der Engländer Watson, in weissen Körnern eines gediegenen Metalls, die er von Wood im Jahre 1741 erhalten hatte, ein eigentümliches Metall. Diese metallischen Körner waren von Letzterem aus Jamaica nach Europa gebracht worden; sie waren nach genannter Insel von Carthagena gekommen und stammten aus dem goldhaltigen Sande des Flusses Pinto in Neu-Granada. Eine genaue Analyse lieferte aber erst 1752 Scheffer, Director der Münze zu Stockholm; er bezeichnete das Metall als weisses Gold, das in Spanien Platina del Pinto genannt wurde. Spätere Untersuchungen dieses Körpers zeigten dann, dass darin neben dem in grösster Menge vorkommenden Platin auch andere, bis dahin noch nicht bekannte Elemente enthalten seien. Lange Zeit nachdem entdeckte Wollaston in dem Erze zwei neue Körper, die er Palladium und Rhodium nannte. Bald darauf folgte dann noch die Auffindung des Iridiums und Osmiums durch Tennant.

In einer im Jahre 1828 von Osann [1]) veröffentlichten Abhandlung teilte Letzterer mit, dass er in den in Königswasser unlöslichen Rückständen der Platinerze drei neue Elemente entdeckt habe, die er Polinium, Pluranium und Ruthenium taufte. Von diesen drei Elementen hat sich nur das Ruthenium als neues Metall erwiesen, während Polinium und Pluranium später als Kieselsäure und Titansäure erkannt wurden. Das Ruthenium glaubte Osann in Gestalt eines weissen Oxydes in Händen gehabt zu haben. Dieselbe Verbindung fand er dreizehn Jahre später bei einer erneuten Untersuchung der besagten Rückstände, deren Gehalt an Rutheniumoxyd er auf 7,6 % angab.

---

[1]) Annal. der Phys. 14. 329
64. 206.

Die Arbeiten Osanns, dem zu eingehender Prüfung eine genügende Menge an Ausgangsmaterial wohl nicht zur Verfügung stand, hatten den neuen Körper doch nicht im Zustande solcher Reinheit geliefert, wie es zur sicheren Characterisierung eines neuen Elementes jetzt unumgänglich nötig ist. Die Resultate und Angaben Osanns gerieten deshalb bald in Vergessenheit, besonders auch deshalb, weil Claus [1]) in demselben Jahre nachwies, dass das besagte weisse Oxyd Osanns nicht ein einheitlicher Körper, sondern im wesentlichen ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde sei, neben einer sehr geringen Menge eines noch nicht bekannten Oxydes.

Bei einer erneuten Wiederholung des Versuchs Ende 1845 gelang es nun in der Tat letzgenanntem Forscher, das lange gesuchte Element in genügender Reinheit zu isolieren und es durch eigentümliche Reactionen als solches zu bestimmen. Da es Claus in dem von Osann Rutheniumoxyd benannten Körper gefunden hatte, so nannte er es zur Erinnerung an die Versuche Osanns Ruthenium.

Das Ruthenium ist ein Bestandteil des Osmiridiums, welches sich im Platinerze, einem Gemenge von Platin, Iridium, Palladium und Rhodium, findet, und sich durch seine hellere Färbung, grössere Härte und durch sein blättriges Gefüge leicht von den Körnern des gediegenen Platins unterscheidet.

Nach den Ansichten Wöhlers [2]) rührt der Gehalt des Osmiridiums an Ruthenium von einer dieses Erz immer begleitenden Schwefelverbindung, nämlich dem Laurit Ru_2S_3, her. Ein anderes, natürlich vorkommendes Mineral, das von Hermann [3]) Irit genannt wurde, ist nach den Untersuchungen von Claus [4]) ein Gemenge von Osmiridium mit Chromeisenstein.

Als hauptsächlichste Fundstätten für rutheniumhaltige Erze kommen in erster Linie Sibirien, Californien und die Insel Borneo in Betracht.

Um eine Uebersicht über die Zusammensetzung des Osmiridiums der verschiedenen Fundstätten zu haben, füge

---

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 3. 353.
[2]) Annal. Chem. 139. 116 u. 146.
[3] u. [4]) Annal. Chem. 56. 257. 59. 234. 63. 359.

ich einige von Deville und Debray [1]) ausgeführten Analysen bei, aus welchen der ausserordentlich schwankende Gehalt des Erzes an Ruthenium zu ersehen ist.

1. Aus californischen Erzen:
   - Iridium 58,1 %
   - Rhodium 3,0 %
   - Platin —
   - Ruthenium 5,2 %
   - Osmium 33,5 %
   - Kupfer Spuren
   - Eisen Spuren
2. Aus Borneo-Erz:
   - Iridium 58,3 %
   - Rhodium 2,6 %
   - Platin 0,1 %
   - Ruthenium 0,2 %
   - Osmium 38,7 %
3. Aus sibirischen Erzen:
   - Iridium 43,3 %
   - Rhodium 5,7 %
   - Platin 0,6 %
   - Ruthenium 5,7 %
   - Osmium 40,1 %
   - Kupfer 0,8 %
   - Eisen 1,0 %

Das geeignetste Material zur Gewinnung des Rutheniums ist das Osmiridium. Zur Abscheidung des Elementes aus dem erwähnten Erze, sowie auch aus den in Königswasser unlöslichen Platinerzrückständen sind verschiedene, im Princip indessen einander sehr ähnliche Methoden angegeben worden, von denen die von Claus [2]), Deville und Debray [3]) und von Wöhler [4]) ausgearbeiteten Vorschriften von Wert sind.

Aus einem derartigen Material wird also das Ruthenium isoliert, und zwar auf einem sehr mühevollen Wege, welcher im folgenden beschrieben werden möge.

---

[1]) Compt. rend. 44. 1101.
[2]) Neue Petersb. acad. Bull. 4. 453.
[3]) Compt. rend. 83. 927.
[4]) Annal. chem. 139. 116.
146. 236.

Beim Behandeln der Platinerze mit Königswasser werden die Körner des Osmiridiums von der Säure nicht angegriffen, sondern bleiben in Gestalt schwarzer Schuppen zurück. Dieser Rückstand dient zur Gewinnung des Rutheniums und nebenbei auch zur Darstellung der übrigen seltenen Platinmetalle, nämlich des Rhodiums, Iridiums und Osmiums. Auch Stoffe erdiger Beschaffenheit, auf die Königswasser nicht lösend einwirkt, sind natürlich mitzugegen. Zur Reinigung der Rückstände von diesen erdartigen Verunreinigungen schmilzt man die Erze mit Soda, kocht die noch heisse Schmelze mit Wasser aus, schlämmt dann die leichteren Teilchen von dem Ungelösten ab und behandelt den erzreicheren Rückstand mit Salzsäure. Da die grösseren Körner des Osmiridiums von den Aufschliessungsmitteln wenig oder fast gar nicht angegriffen werden, so trennt man zweckmässig die gröberen von den feineren Rückständen durch Absieben oder Abschlämmen und versucht dann die gröberen Teile durch geeignetes Behandeln im eisernen Mörser in aufschliessungsfähigen Zustand zu bringen. Da naturgemäss derartige Operationen immer mit beträchtlichen Verlusten an Material verbunden sind, und da das Zerkleinern auch nicht in dem Masse erfolgt, wie es zur rationellen Aufschliessung erforderlich ist, so versuchten Deville und Debray [1]) das Verfahren dadurch zu verbessern, dass sie das Osmiridium in einem Kohletiegel mit dem dreissigfachen Gewichte an Zink zusammenschmolzen, und die Temperatur dann allmählich zur Weissglut steigerten, so dass das Zink vollkommen verdampfte, und das Osmiridium als schwammig poröse Masse zurückblieb, die sich sehr leicht im Mörser zu einem äusserst feinen Pulver zerreiben lässt.

Wie ich eben erwähnt habe, erfordert die Unlöslichkeit des Osmiridiums in Säuren ein besonderes Verfahren zur Aufschliessung, wenn man Verbindungen erhalten will, welche die Abscheidung des Rutheniums und der Begleitmetalle in möglichst reiner Form gestattet. Man behandelt nämlich die Erze mit kräftiger oxydierenden Agentien, wie Chlorgas oder Kaliumhydroxyd und Salpeter. —

[1]) Compt. rend. 94. 1524.

Wöhler [1]) hat für die Ueberführung dieser Erze in lösliche Form ein vortreffliches Verfahren ausgearbeitet, das darin besteht, die Metalle in Chloride überzuführen. —

Nach seiner Vorschrift wird das von den erdigen Verunreinigungen befreite Gemisch, in feinst gepulvertem Zustande, mit dem gleichen Teil Kochsalz innig gemischt und in einem Verbrennungsrohre folgendermassen erhitzt: das eine Ende des Rohres verbindet man mit einem Chlorentwicklungsapparate, das andere aber mit einer tubulierten Vorlage, in deren Tubulus ein Gasleitungsrohr befestigt ist, das in concentrierter Kalilauge oder Ammoniak einmündet.

Bei gelinder Rotglühhitze lässt man dann einen langsamen Chlorstrom über das Erzgemenge passieren, so lange das Gas noch absorbiert wird. Die Metalle werden auf diese Weise in leicht lösliche Chloride übergeführt. — Das Chlorosmium giebt bei dieser Temperatur mit dem Wasser des feuchten Chlorgases leicht flüchtige Ueberosmiumsäure, welche sich zum grössten Teile in der Vorlage in Form von kleinen, gelben Krystallen ansammelt, zum Teil aber auch von der Kalilauge zu osmiumsaurem Kali gelöst wird. Der im Rohre befindliche Rückstand wird nun kalt mit viel Wasser behandelt. In Lösung gehen Iridium als Natriumiridiumchlorid Na_2IrCl_6, Rhodium als Natriumrhodiumsesquichlorid $Rh_2Cl_6 . 4\,NaCl$, Ruthenium als Natriumrutheniumsesquichlorid $Ru_2Cl_6 . 4\,NaCl$, und etwas nicht verflüchtigte Überosmiumsäure.

Um Letztere zu verjagen, giebt man zu der Lösung etwas Salzsäure und ein Drittel des Volumens an concentrierter Salpetersäure und destilliert dann das Gemisch aus einer gläsernen Retorte bis auf ein Drittel ursprünglicher Flüssigkeit ab. Alles etwa noch vorhandene Osmium geht bei diesem Processe in Form von Überosmiumsäure weg, die in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und dann mit dem ersten Destillate vereinigt wird. Die in der Retorte von Osmium gänzlich befreite Lösung von Iridium-, Ruthenium- und Rhodium-Doppelsalz wird nun mit einer

[1]) Annal. chem. 136. 116.
146. 263.
263. 375.
151. 374.

concentrierten Salmiaklösung übergossen und mehrere Tage zur Krystallisation beiseite gestellt. Es scheiden sich die genannten Metalle als schwerlösliche Ammondoppelsalze aus der Lösung zum grössten Teil aus. Auf einem Filter wäscht man dann das Gemenge der Salze mit einer gesättigten Chlorammon-Lösung, solange die ablaufende Flüssigkeit noch rot gefärbt erscheint.

Bei diesem Processe wird das Rhodium aus den Salzen entfernt und geht in das Filtrat. Das auf dem Filter zurückbleibende Ruthenium- und Iridiumdoppelsalz wird nun in einer Schale mit Wasser und etwas Salzsäure übergossen und einige Tage stehen gelassen, wodurch die grössere Menge an Rutheniumdoppelsalz in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird dann das Metall durch Versetzen mit Kalilauge beim Erwärmen in Form von Oxydhydrat als schwarzer Niederschlag gefällt und durch Wasserstoff in der Glühhitze zu Metall reduziert.

Von Fritsche [1]) ist ein Verfahren zum Aufschliessen des Osmiridiums angegeben, für welches ein Pulverisieren der Substanz nicht erforderlich ist. Man schmilzt nach seiner Vorschrift in einem geräumigen Tiegel aus Porzellan (!) oder Eisen gleiche Teile Kalihydrat und chlorsaures Kali und trägt in die geschmolzene Masse das dreifache Gewicht an Osmiridium ein. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, bei welchem die Sauerstoffentwicklung aus dem chlorsauren Kali anfängt, und mit dieser beginnt auch die Einwirkung auf das Erz. Die Masse fängt an zu schäumen und wird schliesslich dickflüssig, wobei sie eine schwärzliche Färbung annimmt. Ein zu starkes Erhitzen soll vermieden werden, da sonst das Osmium sich leicht verflüchtigen würde. Das Schmelzproduct wird dann ausgegossen und nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Nicht angegriffen durch schmelzende Alcalien werden Iridium und Rhodium, während Ruthenium und Osmium als rutheniumsaures und osmiumsaures Kali in Lösung gehen; ausserdem bleibt noch ein grosser Teil nicht aufgeschlossenes Erz zurück. Die erhaltene orangegelbe, alcalische Lösung der rutheniumsauren und osmiumsauren Salze wird nach dem Klären und Abhebern genau mit Salpetersäure neutralisiert,

[1]) Berzelius, Jahresber. 27, 129.

wobei nur das Ruthenium als schwarzes Pentoxydhydrat niederfällt, während Osmium in Lösung bleibt.

Claus [1]) empfiehlt, anstatt eines Gemenges von Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kali, Kaliumhydroxyd und Salpeter zum Aufschliessen zu nehmen. Nach seinem Verfahren erhitzt man in einer geräumigen Silberschale einen Teil des feingepulverten Erzes mit zwei Teilen Salpeter und einem Teil Kaliumhydroxyd anderthalb Stunden lang auf dunkle Rotglut, giesst dann die noch flüssige Schmelze in eine gusseiserne Schale und zerkleinert den Schmelzkuchen nach dem Erkalten. Die weitere Behandlung ist die nach dem oben angeführten Verfahren von Fritsche.

Anstatt Kaliumhydroxyd und Salpeter wandten Deville und Debray [2]) ebenfalls mit sehr gutem Erfolge ein Gemenge von Baryumsuperoxyd und Baryumnitrat an.

Meiner Ansicht nach ist das von Fritsche angegebene Verfahren, die Metalle in unzerkleinertem Zustande mit Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kali aufzuschliessen, durchaus unzweckmässig und unrationell.

Bei meinen zahlreichen Aufschliessungen, die ich mit metallischem Ruthenium gemacht habe, habe ich die Erfahrung gemacht, dass man unumgänglich von feingepulvertem Material ausgehen muss, wie dies auch in den oben angeführten Vorschriften von Wöhler, Claus und Deville und Debray gefordert wird. Als ich versuchte nach der Vorschrift von Claus durch Schmelzen von Kaliumhydroxyd und Salpeter das Metall in nicht feinem Zustande in Lösung zu bringen, erhielt ich nach etwa dreistündigem Glühen auf dunkle Rotglut nur eine Ausbeute von etwa 6 % reinem Metall, also ein Resultat, das in gar keinem Verhältnis zu der angewandten Mühe und Zeit stand, während das feine Metallpulver, bis auf geringe Rückstände, schon in einer halben Stunde in Lösung gebracht war. Bei diesen Versuchen mit nicht zerkleinertem Erze fand ich dann auch den Grund, weshalb die Einwirkungen der schmelzenden Alcalien auf dasselbe so gering war. Die Metallstückchen werden nämlich, sobald das Wasser aus der Schmelzmasse ausgetrieben war mit einer schwarzen Oxydschicht bedeckt, die

---

[1]) Claus, Beiträge zur Chem. der Platinmetalle.
[2]) Ann. chem. phys. 56. 385.

selbst bei höheren Temperaturgraden nicht durch die oxydierenden Agentien in Lösung zu bringen ist. Erst wenn man das Erz im Wasserstoffstrome wieder dem Reductionsprocesse unterworfen hatte, fand wieder Lösung durch schmelzendes Alcali statt.

Auch mit dem von Fritsche [1]) empfohlenen Zusatz von chlorsaurem Kali habe ich sehr schlechte Erfahrungen gemacht; den Zusatz von chlorsaurem Kali habe ich nicht nur als zwecklos befunden, sondern er bedingt auch durch das ausserordentliche Spritzen und Schäumen der Schmelzmasse ganz beträchtliche Substanzverluste, die natürlich bei der Kostbarkeit der Materie vermieden werden müssen. Ferner entlässt das chlorsaure Kali bei einer viel zu niederen Temperatur seinen Sauerstoff, so dass dessen Wirkung bei dem Oxydationsprocesse ziemlich illusorisch gemacht wird.

Das durch Reduction seiner Oxyde mittels Wasserstoff gewonnene Ruthenium zeichnet sich durch grosse Sprödigkeit aus und konnte von Deville und Debray [2]) nur durch die höchsten Temperaturen des Knallgasgebläses in kleinen Mengen zum Schmelzen gebracht werden. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Osmium und ist nach diesem das streng flüssigste Element.

Die Löslichkeit des Rutheniums in Säuren ist ebenso gering als die des Rhodiums und Iridiums, denn selbst Königswasser wirkt in der Wärme auf dasselbe fast gar nicht ein. Dagegen wird es in feinem Zustande sehr leicht durch schmelzende Alcalien oxydiert und in lösliche Verbindungen übergeführt. Heiss hat diese Schmelze eine grünschwarze Farbe, beim Erkalten wird sie infolge Anziehens von Feuchtigkeit sehr bald orangegelb.

---

[1]) Berzelius, Jahresber. 27, 129.
[2]) Compt. rend. 44. 1101.

Darstellung von chemisch reinem Ruthenium.

Wie aus den eben kurz geschilderten Verfahren der Darstelluug des Rutheniums aus seinen Begleitmetallen zur Genüge hervorgeht, ist die Isolierung desselben in reiner Form auf diesem Wege nicht möglich. Aus diesem Grunde ist bei wissenschaftlichen Arbeiten mit dem Metall in allererster Linie das Überführen des Elementes in chemisch reinen Zustand ein Gebot der Notwendigkeit. Die verschiedenen Angaben in der Litteratur, namentlich in der älteren, führe ich zum grossen Teil auf ein Arbeiten mit unreinem Material zurück. Auch mir ist es, wie ich später ausführlicher angeben werde, vorgekommen, als ich das vorhandene Material noch nicht gereinigt hatte, sondern im Vertrauen auf das als „reinst“ bezeichnete Ruthenium, dasselbe direct verwandte, dass ich zu falschen Resultaten gelangte.

Die das Ruthenium des Handels fast immer begleitenden Verunreinigungen sind in der Hauptsache Osmium, Iridium, Rhodium, neben geringen Mengen der übrigen Platinmetalle. Behufs Trennung des Elementes und seiner Gewinnung in chemisch einwandfreier Form habe ich folgendes Verfahren ausgearbeitet, das ich als am schnellsten zum Ziele führend erkannt habe.

30 Gramm des möglichst fein gepulverten Metalls wurden zunächst in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, das in einem Verbrennungsofen ruhte, im Sauerstoffstrome etwa drei Stunden auf dunkle Rotglut erhitzt. Durch diese Operation wurde das Osmium quantitativ als leicht flüchtige Überosmiumsäure weggetrieben und konnte in einer Vorlage, die mit Kalilauge beschickt war, leicht nachgewiesen werden.

Das im Rohre befindliche Ruthenium wurde bei diesem Oxydationsprocesse zum grossen Teil zu blauschwarzem Dioxyd oxydiert, welches sich indessen leicht wieder durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffstrome reduzieren lässt.

Nach dem Erkalten des Rohres wurde das osmiumfreie Metall herausgenommen und auf folgende Weise weiter verarbeitet. Je neun Teile des so erhaltenen Rutheniums wurden in einer flachen Silberschale mit 75 Teilen Kalium-

hydroxyd und neun Teilen Salpeter erhitzt, und zwar in der Anordnung, dass das Metall in kleinen Portionen zu dem geschmolzenen Gemisch von Kaliumhydroxyd und Salpeter hinzugefügt wurde. Nach meinen Erfahrungen ist diese Reihenfolge am vorteilhaftesten, da die Schmelzmasse sehr leicht spritzt, und auf diese Weise kleinere Menge verloren gehen können.

Das grünschwarze Schmelzprodukt wurde nach Hinzugabe der letzten Portion an Metall noch eine halbe Stunde mit einem guten Bunsenbrenner im Fluss erhalten, dann in eine eiserne Schale ausgegossen und nach dem Erkalten zu kleinen Stückchen zerstossen, die in 150 Teilen lauwarmen Wassers gelöst wurden. Bis auf einen geringen schwarzen Rückstand, der die nicht angegriffenen Verunreinigungen enthielt, ging die Hauptmasse der Schmelze mit prächtig orangegelber Farbe in Lösung. Diese Lösung wurde, ohne Rücksicht auf die nicht gelösten Anteile, in eine tubulierte Retorte gegossen, die etwas über das doppelte Volumen der hineingegossenen Flüssigkeit fasste Den Hals der Retorte verband ich mit einem etwa einem Meter langen Glasrohre in der Weise, dass er ziemlich weit in das Rohr hineinragte. Das Glasrohr selbst ruhte in einer ebenso langen Blechwanne, die mit einer Kältemischung angefüllt war. Das Ende der Röhre mündete in einem Glasballon, der mit 30 % Kalilauge zur Hälfte angefüllt war, um etwa mit übergerissene Säure aufzufangen und in Lösung zu bringen.

Nachdem alles so vorbereitet war, schickte ich durch den Tubulus der Retorte in die alcalische Ruthenatlösung einen raschen Chlorstrom, wodurch der Retorteninhalt sich beträchtlich zu erhitzen begann, sodass nach einiger Zeit die gebildete Überruthensäure ohne weiteres in Form von goldgelben Tröpfchen, die im kalten Rohre zu einer krystallinischen, roten Masse erstarrten, überdestillierte. — Sobald nach längerem Einleiten die Bildung der Tröpfchen nachzulassen schien, erhitzte ich die Retorte vorsichtig mit einem Mikrobrenner, ohne den Chlorstrom zu unterbrechen, auf 80 - 90° C. Auf diese Weise gelang es mir, noch beträchtliche Mengen an Überrutheniumsäure überzutreiben.

Als nach etwa einstündiger Destillation im vorgelegten Ballon gelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlorgas und Über-

rutheniumsäure sichtbar wurden, ist die Operation als beendet anzusehen.

Sämtliche Verunreinigungen des Rutheniums bleiben bei dieser Behandlung in der Retorte zurück, da sie keine flüchtigen Verbindungen dieser Art einzugehen im Stande sind. Das so erhaltene Rutheniumtetroxyd wurde nun mit Hülfe von lauwarmem Wasser aus dem Rohre in eine geräumige Porzellanschale herausgespült und sofort unter Zugabe von Alcohol reduziert Bei diesem Processe muss man grosse Vorsicht walten lassen, falls das Tetroxyd sich noch in grösseren Mengen ungelöst im Wasser befindet. In diesem Falle darf man das Reductionsmittel nur in ganz kleinen Portionen hinzufügen, da sonst leicht durch die äusserst heftig verlaufende Reaction Explosionen eintreten, die unter Umständen grössere Mengen der Flüssigkeit aus der Schale herausschleudern. Die erhaltene, von suspendiertem Oxyd tintenschwarz aussehende Flüssigkeit wurde nun auf einem lebhaft siedenden Wasserbade zur Trockne eingedampft und das erhaltene schwarze, mit etwas Chlorid verunreinigte Oxyd in einem Porzellanschiffchen durch chemisch reinen Wasserstoff zu elementarem Ruthenium reduziert, wobei es als feines schwarzes Pulver nach dem Erkalten zurückblieb.

Über die Halogenverbindungen des Rutheniums.

Von den Halogenverbindungen des Rutheniums sind bisher und zwar ausschliesslich von Claus [1]) drei beschrieben worden, das Rutheniumchlorür $RuCl_2$, das Rutheniumsesquichlorid Ru_2Cl_6 und das Rutheniumtetrachlorid $RuCl_4$.

Das erstere Product, $RuCl_2$, soll nach den Angaben des genannten Forschers [1]) beim Überleiten von Chlorgas über fein verteiltes Ruthenium unter wiederholtem Zerreiben des erhaltenen blauschwarzen Körpers entstehen. Nach zweistündigem Glühen ist nach Claus [2]) die Überführung in

[1]) Annal. Chem. 56. 257.
59. 234.
63. 359.

Chlorür vollständig. Das erhaltene Product war in Wasser, Säuren und Alcalien ganz unlöslich; dampft man concentrierte Kalilauge darüber ab, und zieht das Alcali mit Wasser aus, so soll nach den Angaben von Claus [1]) nur eine ganz geringe Menge in Lösung zu bringen sein. Analytische Belege für die Zusammensetzung dieses Körpers hat Claus [1]) merkwürdiger Weise nicht gebracht.

Aus diesem Grunde habe ich mich veranlasst gesehen, die Versuche von Claus erneut anzustellen, und mich davon zu überzeugen, ob nach seiner Vorschrift ein Körper von einer derartigen Zusammensetzung erhalten werden kann oder nicht.

Die Angaben in der Litteratur über die Darstellung dieser Verbindung weichen erheblich von einander ab. Claus [2]) hat das Chlorür durch zweistündiges Erhitzen von feinverteiltem Ruthenium unter öfterem Umrühren im Chlorstrom erhalten als schwarze, kristallinische Masse, die an lauwarmes Wasser etwas Rutheniumsesquichlorid abgiebt.

In den Handbüchern der anorganischen Chemie sind die Angaben folgendermassen modificiert: Nach Graham-Otto [3]) ist die vollständige Überführung des Metalls in Chlorür bei schwacher Glühhitze schwierig, man muss das Product wiederholt zerreiben und der erneuten Einwirkung des Chlors aussetzen.

Nach Gmelin-Kraut [4]) ist ein zweimaliges Behandeln mit Chlorgas ausreichend, um einen Körper von der Zusammensetzung $RuCl_2$ zu erhalten. — Fehling [5]) schreibt: „Erhitzt man das Metall im Chlorstrome, so entweicht ein gelber Rauch eines Chlorides, während der grösste Teil des Rutheniums unaufgeschlossen bleibt.“ Bei alle diesen Angaben ist, wie ich mich durch meine Versuche überzeugt habe, ein Hauptmoment überhaupt nicht genügend hervorgehoben worden, das ist die genaue Angabe der Temperaturhöhe, bei welcher die Umwandlung des Rutheniums zu Chlorür statt-

---

[1]) Annal. Chem. 56. 257.
59. 234.
63. 359.
[2]) Annal. Chem. 56. 257.
[3]) pag. 1369.
[4]) pag. 1335.
[5]) Neues Handw. der Chem. pag. 1308.

findet. Um daher in dieser interessanten Frage zu einem möglichst abschliessenden Resultate zu gelangen, habe ich eine Reihe von Versuchen unter ganz bestimmten Bedingungen angestellt, die ich ausführlicher beschreiben will.

0,5 gramm feingepulvertes Metall wurden in einer Kugelröhre bei verschiedenen Temperaturgraden eine ganz bestimmte Zeit lang im Chlorstrom erhitzt, und zwar in der Weise, dass nach jedesmal halbstündigem Erhitzen der Process unterbrochen wurde, um die Producte im Mörser zu zerreiben. Nach Beendigung des Versuchs wurden die erhaltenen Körper mit lauwarmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, — es bilden sich bei dem Glühprocess stets geringere Mengen höherer Chlorverbindungen — und dann im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet.

I. Versuch.

Das Ruthenium wurde bei einer Temperatur von 200° zwei Stunden im Chlorstrom in der angegebenen Weise erhitzt. Äusserlich war an dem erhaltenen Producte nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Eine sorgfältig ausgeführte qualitative Bestimmung liess jedoch die Anwesenheit von äusserst geringen Mengen Chlor erkennen, und die von mir ausgeführte quantitative Analyse zeigte dann auch, dass nur etwa 0,15 % Chlor in dem Körper vorhanden waren.

angewandt 0,1362, gefunden 0,1360 = 99,85% Ru.

II. Versuch.

Hierbei liess ich nach der Vorschrift von Claus[1]) das Chlor zwei Stunden lang bei gelinder Glühhitze also bei 450—500° auf das Ruthenium einwirken und erhielt folgendes Resultat:

angewandt 0,4010, gefunden 0,3448 = 86,0% Ru

berechnet: 59,23% Ru.

Diesen Versuch habe ich, da er mit den Angaben von Claus[1]) direct im Widerspruche steht, noch einmal unter denselben Bedingungen gemacht, wobei ich allerdings auch nur eine Aufnahme von 12,65% Halogen statt 40,76% constatieren konnte. Um mich nun davon zu überzeugen,

[1]) Annal. Chem. 56. 257.

ob nicht auch die Dauer der Einwirkung für das Gelingen des Versuchs einen ausschlaggebenden Factor bilden dürfte, habe ich unter gleichen Bedingungen vier Stunden lang das Chlor einwirken lassen.

Da mir die Analyse folgende Resultate lieferte, —

angewandt 0,1581, gefunden 0,1023 = 64,7% Ru

berechnet: 59,23% Ru

d. h. die Substanz abermals zu wenig Chlor aufgenommen hatte, erkannte ich, dass es sich um einen reversiblen Process handeln müsse, welcher der Reactionsgleichung $Ru + Cl_2 \rightleftarrows RuCl_2$ entspricht. — Dieses musste sich auch dadurch zeigen, dass bei einer abermaligen Steigerung der Temperatur noch weniger Chlor aufgenommen wurde, d h., dass die oben angeführte Reactions-Gleichung im Sinne des Pfeilstriches verlaufen musste, und in der Tat hatte ein Product, dass ich durch sechsstündiges Erhitzen auf 600—700° [1]) dargestellt hatte, nach der Analyse folgende Zusammensetzung:

angewandt 0,2664, gefunden 0,2012 = 75,5% Ru.

Leider lässt sich das interessante chemische Gleichgewicht einerseits infolge der Schwierigkeiten, welche durch die katalytischen Eigenschaften des Rutheniums bedingt sind, andrerseits auch infolge der Bildung von Ru_2Cl_6, wie ich oben erwähnt habe, nicht messend verfolgen, so dass ich mich mit diesen Angaben begnügen muss. Doch geht hieraus klar hervor, dass die Bildung von Rutheniumchlorür erfolgt, wenn auch das Product im Momente des Entstehens schon wieder Chlor abgiebt und sich zum Teil in Ruthenium zurückverwandelt. Bildung von $RuCl_2$ findet also sicher statt; nur kann dieselbe nicht quantitativ erfolgen unter diesen Bedingungen, und das Endproduct muss unbedingt geringere Mengen Chlor enthalten als der Formel $RuCl_2$ entspricht.

Blicken wir uns in der einschlägigen Litteratur um, so sehen wir, dass Claus [2]) bei den eigenen Versuchen, das

---

[1]) Das Ruthenium wurde bei diesem Versuche im Porzellanrohr mit Hülfe eines Teclubrenners auf erwähnte Temperatur im Cl-Strome erhitzt.

[2]) J. pr. Chem. 39. 107.

Chlorür des Iridiums darzustellen, zu den gleichen Resultaten gekommen ist, wie ich beim Ruthenium. — Seine unrichtigen Angaben von der Bildung und Existenz des Rutheniumchlorürs können also nur durch die nicht ausgeführte quantitative Analyse bedingt gewesen sein.

In einem späteren Abschnitt werde ich zeigen, dass die gleichen interessanten Verhältnisse sich bei meinen Versuchen, die entsprechende Bromverbindung herzustellen, geltend gemacht haben.

Ausser dieser wasserfreien Modification des Chlorürs hat Claus [1]) auch eine zweite, in Wasser leicht lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $RuCl_2$ beschrieben, über deren Darstellung genannter Forscher folgendes angiebt: Leitet man in eine Lösung von Rutheniumsesquichlorid längere Zeit Schwefelwasserstoff, so fällt braunes Rutheniumsulfid nieder und die Flüssigkeit wird schön lasurblau, was sehr characteristisch für das Ruthenium ist. Diese blaue Lösung, aus welcher man durch einen Strom atmosphärischer Luft das absorbierte Schwefelwasserstoffgas vertreiben kann, enthält warscheinlich lösliches, wasserhaltiges Chlorür. Durch die Analyse lässt sich dies nicht dartun, da die Lösung sich in der Wärme, ja bei längerem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Auch diesen Versuch von Claus habe ich in der Hoffnung, bessere Resultate zu erzielen, wiederholt.

In eine schwach salzsaure Lösung von Rutheniumsesquichlorid leitete ich eine halbe Stunde lang einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Ein Teil des Rutheniums wurde sofort als dunkelbraunes Schwefelruthenium gefällt, während eine geringe Menge mit prächtig lasurblauer Färbung in Lösung blieb und selbst nach einhalbstündigem Einleiten durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wurde. Wie ich mich überzeugt habe, geht die Reaction in schwach salzsaurer Lösung bedeutend schneller vor sich, als in neutraler. Diese angebliche Chlorürlösung wurde nun durch einen Strom atmosphärischer Luft oder Kohlensäure von dem gelösten Schwefelwasserstoff befreit, dann mit einigen Cubiccentimetern concentrierter Salpetersäure versetzt, und ein Teil durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade,

[1]) Ann. Pharm. 59. 239.

ein anderer Teil durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Im ersteren Falle trat sofort beim Erwärmen, im zweiten erst nach einiger Zeit eine Veränderung der Farbe auf, indem dieselbe von blau in orangegelb umschlug; der nach dem Verdunsten erhaltene Rückstand war schwarz gefärbt und bestand, wie die von mir ausgeführte Analyse ergab, nicht aus Rutheniumchlorür, sondern aus Rutheniumsesquichlorid.

Analyse:

0,2703 Substanz lieferten 0,1329 = 49,12% Ru
berechnet: 48,89%

0,1805 Substanz ergaben 0,3734 AgCl = 51,14% Cl
berechnet: 51,09%

Ein anderer Teil der lasurblauen Lösung wurde in gleicher Weise wie oben behandelt, nur unterliess ich hier den Zusatz von Salpetersäure. Bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit machte ich die Beobachtung, dass die Lösung sich zuerst gänzlich entfärbte, und nach längerem Kochen einen schwarzen, schweren Niederschlag abschied, der nach dem Reinigen und Auswaschen mit heissem Wasser sich selbst in den stärksten Säuren als unlöslich erwies. Der im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknete Körper ergab nach dem Glühen im Wasserstoffstrome folgende Werte:

angewandt 0,3526 Substanz, gefunden 0,3520 = 99,86% Ru.

Der abgeschiedene Niederschlag bestand also in diesem Falle aus metallischem Ruthenium.

Durch diese Ergebnisse habe ich die von Claus [1]) gefundenen Tatsachen nur bestätigt gefunden.

Trotzdem es leider auch mir nicht gelungen ist, die Existenz des wasserlöslichen Rutheniumchlorürs durch die Analyse zu beweisen, halte ich dieselben doch aus folgenden Gründen für sehr wahrscheinlich:

I. reduziert Schwefelwasserstoff auch die Chloride der anderen Platinmetalle.

II. wird auch durch andere reduzierende Agentien wie metallisches Zink, Quecksilbercyanid und Hydracinchlorhydrat in salzsaurer Lösung die wässrige Rutheniumsesquichloridlösung schön lasurblau gefärbt.

---

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 3. 353.

Als nächst höhere Chlorverbindung fand Claus [1]) den von ihm Rutheniumsesquichlorid bezeichneten Körper. Er stellte denselben zuerst her durch Auflösen des aus rutheniumsaurem Kali mittels Alcohol gefällten Oxydes in concentrierter Salzsäure und Eindampfen der erhaltenen stark sauren Lösung zur Trockne.

Diese Darstellungsmethode ist, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, nicht empfehlenswert und zwar aus dem Grunde, weil das Oxyd, wie viele andere auch, die unangenehme Eigenschaft hat, das Alcali hartnäckig zurückzuhalten. Selbst nach mehrtägigem Auswaschen mit heissem Wasser reagierte das Waschwasser noch alcalisch. Bedeutend schneller und ein Präparat von tadelloser Beschaffenheit liefert die von mir zuletzt ausschliesslich angewandte Methode zur Gewinnung des Rutheniumsesquichlorids. Ich stellte mir zu dem Zwecke nach dem eingangs beschriebenen Verfahren das Rutheniumtetroxyd durch Destillation aus einer alcalischen Ruthenatlösung mittels Chlor her und dampfte die erhaltene wässrige Überrutheniumsäurelösung unter Zugabe von überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die Reduction der Überrutheniumsäure zu Rutheniumsesquichlorid geht unter lebhafter Chlorentwicklung nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\ RuO_4 + 16\ HCl = Ru_2Cl_6 + 10\ Cl + 8\ H_2O.$$

Sollte der Process nicht gleich eintreten, so ist es sehr zweckmässig, der sauren Lösung einige Cubiccentimeter Alcohol hinzuzufügen.

Das auf diesem Wege gewonnene reine Rutheniumsesquichlorid stellte eine schwarze, glänzende, halbkristallinische Masse dar, die sich sehr leicht in Wasser und Alcohol zu einer prächtig orangegelb gefärbten Flüssigkeit auflöste. Die wässrige Lösung des Salzes ist beim Erwärmen sehr unbeständig; schon bei 50—60° zerfällt sie in Oxydhydrat und freie Salzsäure Diese zersetzte Lösung hat eine so starke färbende Kraft, dass einige Tropfen hiervon genügen, um 500 ccm Wasser fast undurchsichtig zu machen. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Ruthenium in sehr

[1]) Annal. Chem. 56. 257.
59. 234.
63. 359.

characteristischer Weise von sämtlichen Platinmetallen, deren Chloride beim Kochen in wässriger Lösung eine Zersetzung nicht erleiden.

Die Analyse des 8 Tage über Ätzkalk getrockneten Salzes ergab mir folgende Resultate:

angewandt 0,2115, gefunden 0,1030 = 48,70% Ru
„ 0,1528, „ 0,0747 = 48,88% Ru
berechnet: 48,89% Ru

angewandt 0,2124, gefunden 0,4395 AgCl = 51,13% Cl
„ 0,2628, „ 0,5410 AgCl = 50,90% Cl
berechnet: 51,03% Cl.

Kalium- und Ammoniumchlorid geben nur in concentrierten Lösungen von Rutheniumsesquichlorid dunkelbraune, kristallinische Niederschläge von der Zusammensetzung $Ru_2Cl_6 . 4 KCl$ respective $Ru_2Cl_6 . 4 NH_4Cl$.

Um das Kaliumdoppelsalz in grösseren Mengen herzustellen, löste ich das aus rutheniumsaurem Kali durch Alcohol gefällte Pentoxydhydrat in concentrierter Salzsäure und rauchte die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Die hinterbliebene schwarze Masse nahm ich mit wenig Wasser auf, filtrierte von einem geringen, ungelöst bleibenden Rückstande ab und versetzte das Filtrat mit einer concentrierten Lösung von Chlorkalium. Nach kurzer Zeit schied sich das Doppelsalz in kleinen, braunen Kriställchen aus. Das so erhaltene Product bildete ein rotbraunes, ins Violette spielendes Kristallpulver, welches, im Mörser fein zerrieben, einen gelblichen Farbenton annimmt. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leichter mit orangegelber Farbe löslich. In kristallisiertem Zustande ist es in 80° Alcohol völlig unlöslich, indessen wird es aus seiner wässrigen Lösung durch Zusatz von Alcohol nur ganz unvollkommen gefällt Enthält der Alcohol dagegen etwas Chlorammonium gelöst, so gehen geringere Mengen des Kaliumsalzes mit gelber Farbe in Lösung. In einer concentrierten Lösung von Chlorammonium ist das Salz dagegen ganz unlöslich. Dieses Verhalten habe ich mit bestem Erfolge angewandt, das Doppelsalz in reiner Form herzustellen. Ich constatierte, dass der zur Gewinnung des Salzes notwendige Überschuss an Chlorkalium durch Waschen mit kalt gesättigter Chlorammonium-Lösung glatt ausgewaschen

werden kann. Der Salmiak lässt sich dann durch Waschen mit 70° Alcohol leicht entfernen.

Die Bereitung des Analysenmaterials machte insofern etwas Schwierigkeiten, als das Salz nach einigem Lagern etwas hygroskopische Eigenschaften annimmt. In Übereinstimmung mit Claus[1]) habe ich gefunden, dass es zweckmässig ist, das Doppelsalz bei gelinder Hitze im Chlorstrome zu trocknen.

Analyse:

angewandt 0,2274, gefunden 0,0637 = 28,00% Ru
berechnet: 28,51% Ru.

angewandt 0,1784, gefunden 0,3571 AgCl = 49,2% Cl
berechnet: 49,57% Cl.

Auch die analoge Doppelverbindung mit Chlorammonium $Ru_2Cl_6 . 4 NH_4Cl$ habe ich auf ähnliche Weise gewonnen, indem ich nämlich eine frisch bereitete, stark salzsaure Lösung von Rutheniumsesquichlorid mit einem grossen Überschuss von Salmiaklösung versetzte, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade wenig concentrierte.

Aus rein wässriger Lösung ist das Salz nur schwierig kristallisiert zu erhalten, wendet man dagegen einen Überschuss von Chlorammonium an, so erhält man das Doppelsalz in Form von kleinen, schwarzbraunen Kristallen, welche sich von dem oben besprochenen Kaliumsalze durch einen dunkleren Farbenton unterscheiden. — In Wasser ist das kristallisierte Salz ebenfalls nur schwierig löslich, in Alcohol unlöslich. Bei der Reduction im Wasserstoffstrome bleibt beim Erhitzen silberglänzender Rutheniumschwamm zurück, der die angewandte Substanz an Volumen übertrifft.

Analyse:

angewandt 0,2434, gefunden 0,0790 = 32,49% Ru
berechnet: 32,52% Ru.

Ausser dem Kalium- und Ammoniumdoppelsalze habe ich noch zwei neue, characteristische Verbindungen des Rutheniumsesquichlorids mit den Chlorverbindungen des Rubidiums und Caesiums hergestellt, welches ebenfalls die Zusammensetzung $Ru_2Cl_6 . 4 RCl$ zeigten.

---

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 4. 479.

Bei der Darstellung dieser beiden Salze habe ich, zur Vermeidung etwaiger Verunreinigungen mit Kaliumsalz, die aus dem fast niemals völlig alcalifreien Oxyd hätten stammen können, einen etwas anderen Weg eingeschlagen.

Ich stellte mir in diesem Falle das benötigte Rutheniumchlorid aus dem Tetroxyd durch Versetzen mit concentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Alcohol her in der oben beschriebenen Weise. Die erhaltene orangegelbe Lösung von Chlorid dampfte ich dann auf dem Wasserbade stark ein, filtrierte, und versetzte dann das erhaltene in Lösung befindliche reine Rutheniumchlorid mit den entsprechenden concentrierten Lösungen von Rubidium- resp. Caesiumchlorid. Die erhaltenen Niederschläge wurden dann durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und mit lauwarmem Wasser ausgewaschen.

Das so erhaltene Cagsiumdoppelsalz glich in seinem Äussern völlig dem Kaliumdoppelsalze, es war ein rotbraunes, etwas ins violette spielendes Kristallpulver, während das Rubidiumsalz in seinem Äussern mehr dem Ammoniumsalze ähnelte

Die Analysen dieser Verbindungen führte ich in folgender Weise aus. Eine genau abgewogene Menge Substanz wurde im Porzellanschiffchen bei Glühitze im Wasserstoffstrome reduziert, bis das entweichende Gas keine saure Reaction mehr zeigte. Dann liess ich das die Substanz enthaltende Schiffchen im Wasserstoffstrome erkalten und spülte den aus einem Gemenge von reinem Ruthenium und Rubidium- resp. Caesiumchlorid bestehenden Rückstand auf ein quantitatives Filter. Die Alcalichloride löste ich dann durch heisses Wasser heraus und liess das Waschwasser in eine gewogene Platinschale fliessen. Das auf dem Filter zurückbleibende Ruthenium wurde bei 110° getrocknet und im Rose-Tiegel im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtskonstanz geglüht, während die in der Platinschale befindlichen Lösungen der Alcalichloride auf dem Wasserbade eingedampft, und als Sulfate zur Wägung gebracht wurden.

I. Rubidiumsalz.

angewandt 0,1254, gefunden 0,0279 = 22,24% Ru
berechnet: 22,62% Ru.

angewandt 0,1254, gefunden 0,0732 Rb_2SO_4 = 38,20% Rb
berechnet: 38,00% Rb.

II. Caesiumsalz.

angewandt 0,2186, gefunden 0,0410 = 18,75% Ru
berechnet: 18,67% Ru.
angewandt 0,2186, gefunden 0,1460 Cs_2SO_4 = 49,05% Cs
berechnet: 48,81% Cs.

Auch die Doppelverbindungen mit Natrium- und Lithiumchlorid habe ich auf gleichem Wege herzustellen versucht, indessen sind diese Salze infolge ihrer grossen Löslichkeit in Wasser und Alcohol nicht von dem überschüssigen Alcalichlorid zu trennen, so dass ich leider auf die Reindarstellung verzichten musste.

Wie ich bereits im Anfang dieses Abschnittes erwähnt habe, soll nach den Angaben von Claus [1]) auch eine Verbindung von der Zusammensetzung $RuCl_4$ existieren.

Der Gedanke lag naturgemäss nahe, diese Verbindung durch Oxydation des Rutheniumsesquichlorids mittels Chlor oder Königswasser herzustellen; wie Claus [2]) jedoch angiebt, ist es nicht möglich, auf diesem Wege zu der genannten Verbindung zu gelangen, da das Rutheniumsesquichlorid beim Behandeln mit genannten Oxydationsmitteln seinen gesamten Gehalt an Ruthenium in Form von Rutheniumtetroxyd beim Erwärmen abgiebt.

Ich habe diese Tatsache bei meinen Versuchen vollauf bestätigt gefunden und kann dem noch hinzufügen, dass auch die blaue, wahrscheinlich Chlorür enthaltende Lösung beim Erwärmen mit oxydierenden Agentien, wie unterchlorigsauren Salzen, Chlorwasser und Königswasser, in die höchste Oxydationsstufe des Rutheniums, das Rutheniumtetroxyd, übergeführt wird.

Zur Darstellung des Rutheniumtetrachlorids nach Claus [3]) soll man in eine Rutheniumsesquichloridlösung so-

---

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 1. 100. 4. 474.
[2]) „ „ „ „ „ „
[3]) „ „ „ „ „ „

lange Schwefelwasserstoff einleiten, bis keine Fällung mehr erfolgt; den erhaltenen Schwefelrutheniumniederschlag empfiehlt Claus [1]) nach erfolgter Filtration mit Salpetersäure zu oxydieren zu Ruthenisulfat. Dies in Wasser leicht lösliche Salz wird mit einem grossen Überschuss von Kalilauge auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich ein gelbbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $Ru(OH)_4\ 3\ H_2O$ [1]) bilden soll. Letzterer wird gut mit heissem Wasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Beim Einengen dieser Lösung bleibt das angebliche Chlorid als braunrote, hygroskopische Masse zurück, die sich in Wasser und Alcohol mit roter Farbe löste. Nach den Angaben von Claus [1]) ist diese Verbindung indessen nicht in reinem Zustande erhalten worden, da das durch Fällung aus dem Ruthenisulfate erhaltene Hydroxyd selbst nach sorgfältigstem Auswaschen nicht von Alcali befreit werden konnte.

Ich habe diese Versuche von Claus in Erwartung besserer Resultate wiederholt und bin dabei in folgender Weise vorgegangen:

In eine concentrierte, schwach angesäuerte Lösung von Rutheniumsesquichlorid leitete ich eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, bis das gebildete Rutheniumsulfid zu Boden gefallen war. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und so lange mit lauwarmen Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagierte. Darauf wurde noch mit Alcohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alcohol ausgewaschen.

Nach diesen Operationen wurde der so gereinigte Niederschlag mit wenig Wasser in eine Porzellanschale gespült und mit Salpetersäure versetzt. Schon beim schwachen Erwärmen auf dem Wasserbade ging der Oxydationsprocess vor sich, indem das tatsächlich gebildete Rutheniumsulfat mit rotgelber Farbe in Lösung ging.

Beim Einengen der Flüssigkeit erhielt ich das Sulfat in Form einer rotgelben, nicht kristallinischen und sehr hygroskopischen Masse, welche zur weiteren Reinigung nochmals mit Schwefelkohlenstoff und Alcohol ausgewaschen

[1]) Neue Peterb. acad. Bull. 1. 100.
4. 474.

wurde. Zur Analyse muss das Salz bei 100° C bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden.

Analyse des Sulfats:

angewandt 0,1884, gefunden 0,0643 = 34,12 % Ru
berechnet: 34,62 % Ru.

angewandt 0,2513, gefunden 0,3985 $BaSO_4$ = 65,24 % SO_4
berechnet: 65,38 % SO_4.

Das erhaltene Sulfat versetzte ich in der Kälte mit einem grossen Überschuss an Kalilauge. Zunächst liess sich keine Veränderung constatieren, erst beim starken Eindampfen auf dem Wasserbade trat Fällung eines an ockergelb erinnernden, schleimigen Niederschlages ein, dem Claus[1]) auf Grund seiner Analyse die Formel $Ru(OH)_4 . 3 H_2O$ zuerteilte.

Wie ich schon oben erwähnt habe, ist diese Verbindung von Claus[1]) nicht in reinem Zustande erhalten worden; die Analysen sind daher nach Abzug von 4,5 % Alcali auf obige Formel berechnet Auch ich habe, leider vergeblich, versucht, das Hydroxyd in alcalifreiem Zustande zu bekommen, aber selbst nach vierzehntägigem Auswaschen mit heissem Wasser, zeigte das Waschwasser noch alcalische Reaction, so dass ich aus diesem Grunde auf eine Analyse der Verbindung verzichten musste.

In Salzsäure löste sich das Hydroxyd mit gelber Farbe auf, beim Eindampfen nahm die Lösung himbeerrote Färbung an und hinterliess ein braunrotes Salz, dass auch in verdünntem Alcohol löslich war.

Diese Löslichkeit im Alcohol suchte ich zur Reinigung des Salzes von dem anhängenden Alcali zu benützen; aber auch ein so gereinigtes Product enthielt, wie aus der Analyse hervorgeht, immer noch etwa 4 % Alcali, von dem die Verbindung auf keine Weise befreit werden konnte.

Analyse des nicht mit Alcohol behandelten Körpers:

angewandt 0,1030, gefunden 0,0506 = 49,5 % Ru
berechnet: 41,8 % Ru.

Analyse der mit Alcohol gereinigten Verbindung:

angewandt 0,2102, gefunden 0,0952 = 45,29 % Ru
berechnet: 41,8 % Ru.

---

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 1. 100. 4. 475.

Über die Verbindungen des Rutheniums mit Brom und Jod ist bis jetzt noch nichts bekannt. Zwar hatte schon Claus[1]) beobachtet, dass eine Lösung von Kaliumrutheniumsesquichlorid beim Versetzen mit Jodkalilösung in der Hitze einen schwarzen Niederschlag ergebe, den er für Rutheniumjodid hielt. Analytische Belege für diese Behauptung hat genannter Förscher jedoch nicht beigebracht und solche liegen auch bis jetzt nicht vor.

Ich hatte mir daher im folgenden die Aufgabe gestellt, das Verhalten des Elements zu den Halogenen Brom und Jod einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen, wobei es mir in der Tat gelang, den Nachweis für die Existenz eines Rutheniumbromids und Rutheniumjodids zu erbringen.

Zunächst studierte ich die Einwirkung von Bromdampf auf mein reinstes, feingepulvertes Ruthenium, welches vorher noch einmal mit Wasserstoff bis zur Gewichtsconstanz reduziert war. Bei diesen Versuchen ging ich in ganz analoger Weise zu Werke, wie ich es bei der Nachprüfung des Claus'schen Rutheniumchlorürs bereits geschildert habe.

Auch bei den vorliegenden Versuchen wandte ich ganz bestimmte Temperaturgrade an. Ich verfuhr demnach folgendermassen: Je 0,5 Gramm Ruthenium wurden in einer Kugelröhre oder besser noch in einem Porzellanschiffchen — dieses befand sich natürlich in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase — in einem durch Kohlensäure fortgetriebenen und getrockneten Bromstrome zwei Stunden lang erhitzt, dann nach dem Erkalten fein zerrieben und wieder erhitzt. Diese Operationen wurden im ganzen viermal in der angegebenen Weise wiederholt; wie gesagt, wandte ich auch bei diesen Versuchen Temperaturgrade von 300°, von 400—500° und von 600—700° an. Zum Schluss wurden die erhaltenen Producte über Kaliumhydroxyd getrocknet und im Wasserstoffstrome durch Erhitzen der quantitativen Bestimmung unterworfen.

I. Analyse des bei 300° im Bromstrome behandelten Rutheniums:

angewandt 0,2350, gefunden 0,2012 = 85,61% Ru.

[1]) Claus, Beiträge zur Chem. der Platinmetalle.

II. Bei Anwendung einer Temperatur von 400—500° hatte die Substanz folgende Zusammensetzung:

angewandt 0,1432, gefunden 0,1024 = 71,4% Ru.

III. Die Analyse des bei 600—700° erhaltenen Körpers ergab folgende, wiederum abweichende Werte:

angewandt 0,3508, gefunden 0,2802 = 79,8% Ru

berechnet für $RuBr_2$: 38,86% Ru.

Aus diesen Analysenzahlen folgere ich, dass erstens ein Körper von der Zusammensetzung $RuBr_2$ auf diesem Wege in reiner Form nicht zu erhalten ist; zweitens, dass auch bei der Bromverbindung dieselben interessanten Vorgänge stattfinden, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung, dass nämlich auch in diesem Falle die Zersetzungs- und Bildungstemperaturen des erwarteten Derivates so nahe aneinander liegen, dass die Zusammensetzung des Reactionsproductes nur dem durch das Auftreten des chemischen Gleichgewichts bedingten Körper entsprechen kann. — Eine Wiederholung des Versuchs ergab das gleiche negative Resultat, so dass ich leider zu keinem neuen Ergebnisse gelangen konnte. Bessere Erfolge ergaben die Versuche, welche die Darstellung des dem Rutheniumchlorid entsprechenden Bromids zum Zwecke hatten, und über welche ich folgendes berichten möchte:

Die genannte Verbindung habe ich auf zwei verschiedenen Wegen gewinnen können, deren Beschreibung die nächsten Zeilen gewidmet sein sollen. 3 Gramm Ruthenium wurden mit 24 Gramm Kaliumhydroxyd im Silbertiegel geschmolzen, und die Masse etwa eine halbe Stunde im Flusse erhalten, bis das Metall sich vollkommen glatt aufgelöst hatte. Dann wurde die Schmelze in eine gusseiserne Schale ausgegossen, nach dem Erkalten zerkleinert und dann in etwa 25,0 lauwarmen Wasser gelöst. Nachdem die vollkommen klare Ruthenatlösung mit 96° Alcohol versetzt war, fiel ein schwarzer Niederschlag von Rutheniumpentoxyd, $Ru_2O_5 \cdot 2\,H_2O$, zu Boden. Sobald die Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde das Oxyd auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis zum Verschwinden der alcalischen Reaction, eine Operation, die sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und niemals ganz vollständig ausgeführt werden kann. Das so erhaltene, noch feuchte Oxyd wurde nun in concentrierter Bromwasserstoff-

säure unter Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert, und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Hierbei blieb das Rutheniumbromid in Gestalt kleiner, schwarzer Schuppen zurück, die hartnäckig Wasser und Bromwasserstoff zurückhalten und zur Entfernung derselben längere Zeit im Exsiccator über Ätzkalk getrocknet werden müssen.

Den gleichen Körper erhielt ich in weniger reinem Zustande auf folgendem zweiten Wege. Ich versetzte eine Rutheniumsesquichloridlösung mit Bromkalium und dampfte die erhaltene, schön rot gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne, worauf der Rückstand mit 70° Alkohol ausgezogen wurde.

Obwohl nun das von mir dargestellte Rutheniumsesquibromid, wie ich später fand, in verdünnten Alkohol glatt in Lösung geht, konnte ich trotzdem auf diesem Wege ein von Kaliumbromid freies Präparat nicht erhalten, da infolge der sehr geringen Kristallisationsfähigkeit das Rutheniumbromid nicht von dem Alcalibromide zu trennen war.

Da die Darstellung des Rutheniumbromids in ganz reiner Form nach dem oben geschilderten Verfahren durch Auflösen des Rutheniumpentoxyds in concentrierter Bromwasserstoffsäure an demselben Mangel leidet, den ich beim Chlorid bereits ausführlicher geschildert habe, und welcher darin besteht, dass das Oxyd niemals ganz in alcalifreiem Zustande erhalten werden kann, so habe ich auch hier mit bestem Erfolge die andere Methode angewandt, die den Körper in relativ kurzer Zeit in sehr reinem Zustande lieferte. Zu diesem Zwecke versetzte ich eine frisch hergestellte, chlorfreie Überrutheniumsäurelösung mit Bromwasserstoff und eventuell mit einigen Tropfen Alcohol. Zuerst entstand ein schwarzer Niederschlag, der aber beim Eindampfen auf dem Wasserbade sich mit prächtig roter Farbe löste. Die hierbei stattfindende Reaction ging nach der Gleichung

$$2\ RuO_4 + 16\ HBr = Ru_2Br_6 + 10\ Br + 8\ H_2O$$

vor sich.

Nach Entfernung der Flüssigkeit erhielt ich das Bromid in sehr reiner Form.

Die Analyse des so gewonnenen Körpers ergab folgende Resultate:

I. angewandt 0,1756 Subst. gefunden 0,0526 = 29,95% Ru
II. „ 0,2140 „ „ 0,0635 = 29,62% Ru
berechnet: 29,83% Ru.

I. angewandt 0,2595 Subst. gefunden 0,4273 AgBr
= 70,07% Br
II „ 0,2140 „ „ 0,3511 AgBr
= 69,82% Br
berechnet: 70,17% Br.

Das erhaltene Rutheniumbromid stellte, wie ich schon oben erwähnt habe, eine schwarze Masse dar, die von der entsprechenden Chlorverbindung äusserlich nur schwierig zu unterscheiden war.

In Wasser ist das Salz ausserordentlich leicht und zwar mit prächtig roter Farbe löslich.

Indessen zeichnet sich auch diese Lösung wie die des Chlorids nicht durch grosse Haltbarkeit aus, sondern es erfolgte nach einiger Zeit Zersetzung, indem sich ein schwarzer Niederschlag abschied, und die Lösung sich entfärbte.

Wie erwähnt ist das Bromid nicht nur in Wasser, sondern auch in verdünntem Alcohol leicht löslich und spaltet beim trockenen Erhitzen im Reagensrohre Brom ab, ohne bei diesem Processe ein wohlcharacterisiertes Zwischenproduct zu bilden. Das Verhalten des Rutheniumbromids gestaltete sich folgendermassen:

Kalilauge fällt aus der wässrigen Lösung des Salzes schwarzes Rutheniumoxydhydrat, wobei die darüber stehende Flüssigkeit eine schwach gelbgrüne Färbung annimmt; merkwürdigerweise ist aber ein derartiges Filtrat wasserklar; wahrscheinlich rührt also die Färbung von fein verteiltem Hydrat her. In gleicher Weise reagiert Ammoniak, nur mit dem Unterschiede, das der Niederschlag nicht quantitativ gefällt wird, sondern dass ein geringer Teil desselben mit grüngelber Farbe in Lösung bleibt.

Quantitativ fällt dagegen Baryumhydroxyd die gesamte Menge des in Lösung befindlichen Rutheniumions ab in Form des oben erwähnten Hydroxyds.

Phosphorsaures Natron verändert die rote Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen fällt ein schwarzer Niederschlag des Oxydhydrats.

Silbernitrat fällt in salpetersaurer Lösung das Halogen als Bromsilber.

Ammoniumcarbonat färbt die Lösung in der Kälte weingelb, beim Erwärmen scheidet sich der schon oben erwähnte Niederschlag von Oxydhydrat ab, unb die Lösung wird farblos. Rhodankali ruft beim Erwärmen eine prächtige Violettfärbung hervor, diese Reaktion ist für die dreiwertigen Rutheniumverbindungen ausserordentlich empfindlich und characteristisch, da sämtliche Platinmetalle diese Reaction nicht zeigen.

Quecksilbercyanid verändert die Lösung in der Kälte nicht, erst nach längerem Stehen, oder sogleich beim Erwärmen tritt prächtige Grünfärbung ein.

Dieselbe Erscheinung trat beim Versetzen einer Bromidlösung mit metallischem Zink ein, indessen geht die Reaction hierbei bis zur Abscheidung von metallischem Ruthenium. Ferrocyankali ruft in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen tritt ebenfalls Grünfärbung ein.

Essigsaures Bleioxyd giebt in der Kälte einen bräunlichen Niederschlag, der indessen beim Erwärmen mit gelber Farbe in Lösung geht

Quecksilberoxydulnitrat erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen braunen Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb gefärbt, beim Erwärmen schwindet der Niederschlag wieder.

Quecksilberchlorid giebt ebenfalls in der Kälte schwarze Fällung, die sich aber beim Erwärmen bedeutend vermehrt.

Schwefelwasserstoff fällt nach längerem Einleiten die saure Lösung des Bromids zum Teil in Gestalt eines sowohl Ruthenium als auch Schwefel enthaltenden Gemisches, ein Teil bleibt aber mit grüner Farbe in Lösung.

Schwefelammon fällt ebenfalls ein Gemenge von Ruthenium und Schwefel; auch hier bleibt ein nicht unbedeutender Teil mit gelber Farbe in Lösung, der aber durch Zusatz von Mineralsäuren leicht in Gestalt eines braunen Niederschlags gefällt werden kann.

Ameisensaures Natrium und schwefelsaures Eisenoxydul entfärben die rote Lösung beim Erwärmen, ohne jedoch metallisches Ruthenium zu fällen. Schweflige Säure und Oxalsäure vermögen ebenfalls die dreiwertigen Rutheniumverbindungen nicht bis zum Metall zu reduzieren.

Beim Versetzen einer concentrierten Lösung von Rutheniumbromid mit einer ebenfalls möglichst concentrierten Lösung von Bromkalium erhielt ich ein Doppelsalz, das sich nach der Analyse als Kalium-Rutheniumsesquibromid $Ru_2Br_6 . 4 KBr$ erwies. Diese Doppelverbindung fiel in Form von kleinen, braunen, wohlgebildeten Kriställchen aus der Lösung aus. Das Doppelsalz ist gänzlich unlöslich in 70° Alcohol und unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Bromid. Enthält jedoch der Alcohol Ammonsalze gelöst, so gehen auch bei dieser Verbindung geringere Mengen in Lösung. In einer concentrierten Ammoniumbromidlösung ist jedoch das Doppelsalz sehr schwer löslich. Dieses Verhalten habe ich benutzt, um den Körper von dem überschüssigen Alcalibromid zu befreien, indem ich das anhängende Bromkalium durch Auswaschen mit einer concentrierten Bromammoniumlösung verdrängte und letzteres dann einfach mit verdünntem Alcohol herauslöste, bis das Waschwasser keine Reaction auf Brom mehr zeigte. Kaltes Wasser löst das Doppelsalz schwierig, heisses dagegen sehr leicht mit prächtiger roter Farbe auf. Auch bei dieser Verbindung tritt wie bei dem Chlordoppelsalze beim Kochen sehr leicht Zersetzung ein, indem die Flüssigkeit sich unter Abscheidung von Oxydhydrat entfärbt. Im Wasserstoffstrome vorsichtig erhitzt, wird das Kalium-Rutheniumsesquibromid reduziert zu einem Gemenge von Ruthenium und Kaliumbromid, die im Schiffchen zurückbleiben, während das an das Ruthenium gebundene Brom in Gestalt von Bromwasserstoff entweicht. Infolgedessen gestaltete sich die quantitative Bestimmung sehr einfach. Das Ruthenium kann durch Auslaugen mit heissem Wasser leicht von dem Alcalibromide getrennt werden und dann im Rose-Tiegel nach dem Verbrennen des Filters im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz geglüht werden. Das Kaliumbromid wird auf dem Wasserbade in einer gewogenen Platinschale eingedampft und als Sulfat zur Wägung gebracht.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

angewandt 0,1186 Subst. gefunden 0,0207 = 17,45% Ru
berechnet: 17,54% Ru.

angewandt 0,1186 Subst. gefunden 0,0342 K_2SO_4
= 12,95% K.
berechnet: 13,45% K.

Auch das entsprechende Ammoniumbromid-Doppelsalz gewann ich auf ähnliche Weise. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die aus dem Rutheniumtetroxyd mittels Bromwasserstoffsäure erhaltene rote Lösung unter Zusatz von Bromammonium im Überschuss auf dem Wasserbade wenig eingeengt, wobei sich die Verbindung in Form kleiner, dunkelbrauner Kriställchen abschied. Zur Reinigung wurden dieselben auf einem Filter gesammelt und so lange mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr mit Silbernitrat reagierte.

In seiner Kristallform ähnelte es dem Kaliumdoppelsalze. Beim Glühen im Wasserstoffstrome wurde es zu metallischem Ruthenium reduziert, das in Form eines silberweissen Schwammes im Schiffchen zurückblieb.

Analyse:

angewandt 0,3012 Subst., gefunden 0,05670 = 18,84% Ru
berechnet 18,90% Ru.

Die entsprechenden Natrium- und Lithiumverbindungen konnte ich nicht in reiner Form erhalten, da sie infolge ihrer grossen Löslichkeit in Wasser nicht von dem überschüssigen Alcalibromid zu trennen sind.

Dagegen gelang es mir, Doppelsalze des Rutheniumbromids mit Rubidiumbromid und Caesiumbromid nach derselben Methode zu gewinnen, die mir zur Darstellung der Alcalichlordoppelsalze gedient hatte. Selbstverständlich ist es auch empfehlenswert und anzuraten, bei der Herstellung dieser beiden Verbindungen das als Ausgangsproduct benötigte Rutheniumbromid aus dem Tetroxyd und Bromwasserstoffsäure und nicht aus dem Oxyd herzustellen, um etwaige Verunreinigungen mit Kaliumsalz zu vermeiden.

Die Doppelsalze fielen aus den gemischten, concentrierten Lösungen als mikrokristallinische Körper aus. In kaltem Wasser sind sie schwer löslich, von Alcohol wurden sie nicht aufgenommen. In heissem Wasser sind beide mit himbeerroter Farbe löslich. Das Rubidium-Salz ist von dunkler Farbe, während das Caesiumsalz durch dunkelbraune Färbung ausgezeichnet ist.

Die quantitative Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie ich es bereits bei den Kaliumchloriddoppelsalzen ausführlicher geschildert habe.

Aus den erhaltenen Resultaten ergaben sich die Formeln Ru_2Br_6 4 RbBr und Ru_2Br_6 4 CsBr.

Analyse des Rubidiumsalzes:

angewandt 0,3578, gefunden 0,0556 = 15,53% Ru
berechnet 15,12% Ru

angewandt 0,3578, gefunden 0,1399 Rb_2SO_4 = 25,02% Rb
berechnet 25,33% Rb.

Analyse des Caesiumsalzes:

angewandt 0,3720, gefunden 0,0502 Ru = 13,39% Ru
berechnet 13,25% Ru

angewandt 0,3720, gefunden 0,1725 Cs_2SO_4 = 34,13% Cs
berechnet 34,65% Cs.

Sehr verschieden in seinen chemischen Eigenschaften im Vergleich zum Chlorid und Bromid zeigte sich das von mir hergestellte Rutheniumsesquijodid Zur Herstellung dieser Verbindung versetzte ich eine frisch dargestellte, wässrige Lösung von Rutheniumsesquichlorid oder besser noch des Kaliumdoppelsalzes mit einer Jodkaliumlösung. In der Kälte tritt nach dem Hinzufügen des Alcalijodides nur schwache Bräunung ein, beim Kochen fällt aber sofort das Rutheniumjodid in Gestalt eines feinen, amorphen, schwarzen Pulvers aus, das sich als gänzlich unlöslich in Wasser und Alcohol erwies.

Dasselbe ist zum Unterschiede von den entsprechenden anderen Halogenverbindungen des Rutheniums nicht hygroskopisch und lässt sich lange Zeit unverändert aufbewahren. Um es rein zu erhalten, wurde der schwarze Niederschlag durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt, zuerst mit einer verdünnten Jodkaliumlösung, dann mit Wasser und zuletzt mit einem Gemenge von Äther und Alcohol ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser klar durchging. Das so gewonnene reine Salz wurde dann im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet. In concentrierter Jodwasserstoffsäure ebenso in Jodkaliumlösung war die Verbindung vollkommen unlöslich Beim trockenen Erhitzen im Rohre wurde das gesamte Jod schon bei relativ niedriger Temperatur abgespalten, während Ruthenium als schwarzes Pulver zurück bleibt. Es zeigt sich also in den Reactionen zwischen den Halogenen und Ruthenium eine nach dem Jod zunehmende Beständigkeit als Salze an und für sich, währenddem die

Unbeständigkeit der Verbindungen bei höheren Temperaturen umgekehrt nach dem Chlor hin geringer wird. Auch beim Erwärmen mit Salpetersäure wird das Jod ausgetrieben und dabei eine rotgelbe Lösung erhalten.

Eine typische dem Rutheniumsesquijodid allein zukommende Eigenschaft habe ich noch in seinem Verhalten gegen concentrierte Ammoniak-Flüssigkeit entdeckt. Das Jodid ist nämlich beim Kochen mit Ammoniak in diesem mit prächtig blaustichig roter Farbe löslich, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen bekanntlich unter Abscheidung von Oxydhydrat zersetzt werden. Auch in Hydracinhydratlösung löst sich das Rutheniumsesquijodid beim Kochen auf und zwar mit intensivroter Färbung. Es wird an späterer Stelle Gelegenheit geboten sein, das merkwürdige Verhalten der Jodverbindung gegen Ammoniak nach Gebühr zu würdigen. Die von mir angeführte Analyse des Rutheniumsesquijodids ergab folgende Resultate:

I. angewandt 0,1205 Subst. gefunden 0,0255 = 21,32% Ru
„ 0,1176 „ „ 0,0244 = 20,75% Ru
berechnet: 21,07% Ru.

II. angewandt 0,2230 Subst. gefunden 0,3251 AgJ
= 78,70% J
„ 0,1176 „ „ 0,1715 AgJ
= 78,80% J
berechnet: 78,93% J.

Ruthenium-Ammoniakverbindungen.

I. Additionsproducte.

Ein merkwürdiges Verhalten von Ammoniak auf Ruthenium hat A. Joly [1]) aufgefunden. — Genannter Forscher constatierte nämlich, dass bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Rutheniumchlorid dieses 7 Molecüle NH_3 zu addieren imstande ist, und das Additionsproduct $Ru_2Cl_6 . 7 NH_3$ zu bilden, welches sich mit prächtig roter

[1]) Compt. rend. 115. 1299.

Farbe in Wasser und Ammoniak löst. — Ich habe nun, angeregt durch die Arbeit von Joly, die von mir aufgefundenen Verbindungen des Rutheniums mit Brom und Jod auf das Verhalten gegen Ammoniakgas hin geprüft und bin bei meinen Versuchen zu denselben Resultaten gekommen, wie sie Joly [1]) bei der Chlorverbindung aufgefunden hat. Beide Salze, sowohl das Rutheniumbromid als auch das Rutheniumjodid sind unter geeigneten Umständen befähigt, Ammoniak zu addieren, und die dem $Ru_2Cl_6 \cdot 7\,NH_3$ analogen Verbindungen $Ru_2Br_6 \cdot 7\,NH_3$ und $Ru_2J_6 \cdot 7\,NH_3$ zu bilden. .

Um diese Körper zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen: Ich überliess in einem Porzellanschiffchen befindliches Rutheniumbromid respective Rutheniumjodid längere Zeit der Einwirkung eines durch Natronkalk getrockneten Ammoniakstromes bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verbindungen nehmen bei diesem Processe ersichtlich NH_3 auf, denn sie vergrössern augenvöllig ihr Volumen. Die Körper werden, nachdem sie in der Zwischenzeit mehrmals innig zerrieben waren, im ganzen etwa vier Stunden im Ammoniakstrome belassen und dann, um etwa occludiertes Gas zu entfernen, im Schwefelsäure-Exsiccator einen Tag stehen gelassen.

Qualitativ lässt sich die Aufnahme von Ammoniak leicht beim Erhitzen im trockenen Reagensrohre nachweisen, da Bromammonium respektive Jodammonium sehr leicht aus den Verbindungen hierbei abgespalten wird. Die Analyse dieser Verbindungen führte ich in der von mir stets mit gutem Erfolge angewandten Methode aus, durch Glühen der angewandten Substanz im Wasserstoffstrome, wobei metallisches Ruthenium im Schiffchen zurückbleibt, und als solches gewogen werden kann.

Das Halogen kann man auf zweierlei Weise bestimmen, erstens dadurch, dass man die wässrige mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung mit Silbernitrat fällt, oder zweitens dadurch, dass man die Röhre mit einer oder besser mit zwei Volhard'schen Enten verbindet, die mit salpetersaurer Silbernitratlösung beschickt sind. Bei der

---

[1]) Compt. rend. 115. 1299.

Reduction der Substanz wird das entweichende Halogenalcali dann in diesen Vorlagen als Brom- oder Jodsilber gefällt.

Den Stickstoffgehalt der Substanz ermittelte ich durch Verbrennen derselben im Rohre nach Dumas.

Analyse der Bromverbindung $Ru_2Br_6 . 7 NH_3$.

I. angewandt 0,0820 Subst. gefunden 0,0205 = 25,00% Ru
„ 0,1514 „ „ 0,0378 = 24,97% Ru
berechnet: 25,34% Ru.

II. angewandt 0,2124 Subst. gefunden 0,2964 AgBr = 59,39% Br
„ 0,1528 „ „ 0,2142 AgBr = 59,66% Br
berechnet: 59,74% Br.

III. angewandt 0,1254 gefunden 13,9 Vol. N bei 15° T. und 739 B. = 11,9% N
berechnet: 12,21% N.

Die Analyse der Jodverbindung ergab folgende Werte:

I. angewandt 0,2381 gefunden 0,0451 = 18,94% Ru
„ 0,1327 „ 0,0248 = 18,68% Ru
berechnet: 18,78% Ru.

II. angewandt 0,1586 gefunden 0,2040 AgJ = 69,84% J
„ 0,1612 „ 0,2074 AgJ = 69,90% J
berechnet: 70,20% J.

III. angewandt 0,1551 gefunden 12,5 Vol. N bei 15° T. und 741 B. = 9,20% N
„ 0,2381 gefunden 20,6 Vol. N bei 25° T. und 742 B. = 9,40% N
berechnet: 9,04% N.

Die Bromverbindung löste sich mit intensiv roter, die Jodverbindung mit schön blauvioletter Färbung beim gelinden Erwärmen in Wasser oder Ammoniak auf. In Alcohol sind die Verbindungen nicht löslich. Das Verhalten der wässrigen Lösungen gegen Reagentien war folgendes:

Ätzalcalien verändern die Lösungen der Additionsproducte in der Kälte nicht, beim Erhitzen entweicht Ammoniak unter gleichzeitiger Abscheidung von schwarzem Oxydhydrat.

Kohlensaure Alcalien rufen beim Erwärmen nur Entfärbung hervor, ohne Fällung zu verursachen, Essigsaures Bleioxyd verändert die Lösungen weder in der Kälte noch beim Erwärmen Hydracinchlorhydrat reduziert nicht, selbst nicht bei längerem Erwärmen.

Schwefelammon färbt sowohl die Lösung der Brom- als auch die Lösung der Jodverbindung in der Kälte schön smaragdgrün, beim Erwärmen findet Abscheidung eines braunschwarzen Gemenges von Schwefel und einer Rutheniumschwefelverbindung statt, doch bleibt ein Teil mit gelber Farbe in Lösung, der durch Zusatz von Säuren ebenfalls leicht gefällt wird.

Schwefelwasserstoff fällt nach einviertelstündigem Einleiten sämtliches Ruthenium in Gestalt eines schwarzen Niederschlages aus.

Wie ich schon gelegentlich bei dem Rutheniumsesquijodid erwähnt habe, hat dasselbe die characteristische Eigenschaft, sich beim Kochen mit concentriertem Ammoniak in diesem vollkommen und ohne Rückstand zu lösen. Zwar sind auch das Rutheniumsesquichlorid und Bromid in kaltem concentrierten Ammoniak mit schmutzig grüner Farbe löslich, beim Erwärmen lassen diese Verbindungen jedoch fast den gesamten Gehalt an Ruthenium in Form des schon öfters erwähnten Oxydhydrats fallen.

Vielfache Versuche lehrten mir nun folgendes:

Lässt man nämlich concentrierte Ammoniaklösung auf Rutheniumjodid einwirken, so erfolgt in der Kälte keine sichtbare Veränderung, kocht man aber die Flüssigkeit eine Zeit lang, so geht das Gesamte angewandte Jodid mit prachtvoll blaustichig roter Farbe in Lösung.

Zur Reindarstellung dieses neuen Körpers liess ich unter besonderen Vorsichtsmassregeln die filtrierte, stark ammoniakalische Lösung im Vacumm über Schwefelsäure langsam verdunsten; hierbei blieb eine blaugrüne, metallschimmernde Kristallmasse zurück, die zuerst mit verdünntem Alcohol ausgewaschen und dann aus verdünntem Ammoniak umkristallisiert wurde.

Die qualitative Untersuchung der Substanz zeigte mir die Anwesenheit von Ruthenium, Ammoniak, Jod und Wasser. Aus diesem Grunde wurde die quantitative Analyse etwas compliciert Nach vielen Misserfolgen musste ich

schliesslich darauf verzichten, eine Wasserbestimmung auszuführen und mich darauf beschränken, Jod, Ammoniak und Ruthenium quantitativ zu bestimmen.

Zu dem Zwecke verfuhr ich folgendermassen:

Ruthenium wurde wieder nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome als solches gewogen, Ammoniak wurde nach Dumas als Stickstoff bestimmt und Jod aus salpetersaurer Lösung als Jodsilber bestimmt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. angewandt 0,1250 Subst. gefunden 0,0280 = 22,40% Ru
„ 0,1934 „ „ 0,0432 = 22,33% Ru
berechnet: 22,15% Ru.

II. angewandt 0,1379 Subst. gefunden 0,1414 AgJ
= 55,28% J
„ 0,1142 „ „ 0,1159 AgJ
= 54,84% J
berechnet: 55,30% J.

III. angewandt 0,1036 Subst gefunden 10,5 Vol. N
bei 25° C und 735 B = 10,92% N
berechnet: 10,68% N.

Rechnen wir diese gefundenen Procentzahlen in üblicher Weise um, so ergiebt sich für die gefundene Verbindung folgende Formel: $Ru_2(OH)_2 J_4 . 7 NH_3 . 3 H_2O$, welche, so merkwürdig sie auf den ersten Blick auch erscheinen dürfte, schon einmal bei einem Chlorderivate des Rutheniums, nämlich dem Joly'schen Rot von der Constitution $Ru_2(OH)_2 Cl_4 . 7 NH_3 . 3 H_2O$ von dem genannten Forscher[1]) aufgestellt worden ist. Ich habe hier also tatsächlich ein Analogon dieser Verbindung gewinnen können, bei welcher nur Austausch der Halogene stattgefunden hat. Zur Aufklärung des merkwürdigen Vorganges betreffend den Verlust von 2 Jod-Atomen habe ich das Experiment zu Rate gezogen; als ich nämlich den zuerst eingedunsteten Körper mit Alcohol auszog, hinterliess das farblose alcoholische Filtrat beim Eindunsten tatsächlich Jodammonium, welches durch seine typischen Reactionen als solches erkannt wurde. Der Wassergehalt der Verbindung konnte leicht durch Erhitzen der Substanz im trockenen Reagensrohre nachgewiesen werden.

---

[1]) Compt. rend. 115. 1299.

II. Rutheniumbasen.

Das Ruthenium ist ebenso wie die übrigen Glieder der Platinreihe, Palladium, Iridium, Osmium und wie Chrom, Cobalt und Nickel befähigt, mit Ammoniak jene eigentümlichen Verbindungen einzugehen, die von Werner und seinen Schülern eine so schöne und klare Bearbeitung gefunden haben — Dieselben sind bekanntlich beim Platin so ausserordentlich zahlreich, und zeichnen sich durch ihre grosse Beständigkeit und schönes Kristallisationsvermögen aus.

Die Darstellung ammoniakhaltiger Rutheniumbasen lässt sich, wie ich gefunden habe, nicht auf dem Wege bewerkstelligen, wie es Claus bei dem Platin, Palladium, Iridium und Osmium gelungen ist. Bei diesen Elementen ist das Chlorür respective das Chlorid das geeignetste Ausgangsmaterial für die entsprechenden einfachen Basen; dagegen boten sich beim Ruthenium verschiedene Schwierigkeiten, indem nämlich die Gewinnung derartiger Verbindungen aus dem Chlorid nicht möglich ist, wie das Rutheniumchlorid beim Zusatz von Ammoniak unter Abscheidung von Rutheniumoxydhydrat fast vollständig zerlegt wird.

Nur ein ganz geringer Teil des Rutheniums bleibt mit grüngelber Farbe in Lösung.

Unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die Rutheniumbasen verdanken wir im wesentlichen den Arbeiten von Claus [1]) und A. Joly [2]).

Claus [1]) hat Verbindungen von zwei ammoniakalischen Rutheniumradicalen hergestellt, die ganz analog den Radicalen der ersten und zweiten Platinbasen Reisets entsprechen sollten.

Ihre Constitution gab Claus [1]) folgendermassen an:

$$\text{I. } Ru \begin{matrix} NH_3 & OH \\ NH_3 & OH \end{matrix} \cdot 4\ H_2O \text{ und}$$

$$\text{II. } Ru \begin{matrix} NH_3 & NH_3 & OH \\ NH_3 & NH_3 & OH. \end{matrix}$$

Von dieser letzteren Verbindung hatte Claus [1]) eine Anzahl schön kristallisierter Salze, wie das Chlorid, Bromid, Jodid, ferner ein Sulfat, Carbonat und Nitrat hergestellt.

---

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 1. 123. 4. 462.
[2]) Joly, compt. rend. 107. 994.

Auch Doppelsalze des Chlorids mit Quecksilberchlorid und Platinchlorwasserstoffsäure hatte genannter Forscher gewonnen.

Als Ausgangsproduct für alle diese Verbindungen hatte Claus [1]) das von ihm als Ammonium-Rutheniumchlorid $RuCl_4 . 2 NH_4 Cl$ bezeichnete Doppelsalz benutzt. Diese Verbindung hatte er aus der nitrithaltigen Schmelze des Kaliumruthenats durch Versetzen mit Salzsäure im Überschuss und Eindampfen der erhaltenen Lösung unter Zusatz von Chlorammonium gewonnen

A. Joly [2]) hat diese Körper einer erneuten Untersuchung unterzogen und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt: Nach seinen untereinander sehr übereinstimmenden Analysen besitzt das von Claus als Ausgangsmaterial zur Darstellung seiner basischen Verbindungen benützte rote Salz, das Ammonium-Rutheniumchlorid, nicht die ihm von Claus gegebene Zusammensetzung $RuCl_4 . 2 NH_4 Cl$, sondern die Verbindung enthält ausser den genannten Componenten noch 2 Molecüle Stickoxyd, welcher aus der nitrithaltigen Schmelze stammt Demgemäss stellte Joly [2]) folgende Formel für das rote Doppelsalz fest $Ru_2 Cl_6 (NO)_2 4 NH_4 Cl$ und nicht wie Claus [1]) behauptet hatte, $RuCl_4 . 2 NH_4 Cl$.

Letzterer hatte also den Gehalt an Stickoxyd in der Verbindung übersehen; er hatte es unterlassen, in den Chlorverbindungen seiner Base eine Chlorbestimmung zu machen, sondern er hatte den Chlorgehalt nur aus der Differenz der Analyse berechnet.

Infolge des geringen Unterschiedes zwischen dem Moleculargewichte des Stickoxydes und dem Atomgewichte des Chlors stimmt der Gehalt an Ruthenium und auf Ammoniak in dem Chlorid der Base auf beide Formeln. Demnach ist nach Joly [2]) die Constitution dieser Verbindungen:

$$Ru \begin{matrix} NH_3 & NH_3 & (NO) & R \\ NH_3 & NH_3 & (NO) & R. \end{matrix}$$

Ausser dieser Base und ihren Salzen sind bis jetzt ammoniakhaltige Rutheniumbasen nicht bekannt.

Nach den Beobachtungen von Claus [3]) sollte beim Versetzen einer Lösung von Kaliumrutheniumsesquichlorid

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 1. 123. 4. 462.
[2]) Joly, compt. rend. 107. 994.
[3]) Beitr. zur Chem. der Platinmetalle.

durch Ammoniak nicht alles Metall als Oxydhydrat gefällt werden. Beim Eindampfen des Filtrats glaubte genannter Forscher das Chlorid einer Rutheniumbase in Händen gehabt zu haben. Eine eingehendere Untersuchung hat Claus jedoch nicht angestellt, und liegt auch eine solche bis heute nicht vor. Aus diesem Grunde habe ich diese Versuche wieder aufgenommen in der Hoffnung, dass angebliche Chlorid einer derartigen Base in reiner Form zu isolieren.

Das als Ausgangsmaterial notwendige Doppelsalz $Ru_2Cl_6 \cdot 4\,KCl$ stellte ich mir auf folgende Weise her:

Aequivalente Mengen fein gepulverten Rutheniums und Chlorkaliums werden innig mit einander gemischt und im Chlorstrome bei einer Temperatur von etwa 400° in folgender Weise erhitzt: Nach jedesmal zweistündigem Glühen liess ich das Rohr erkalten und zerrieb das Gemisch sehr sorgfältig im Porzellanmörser. Dann wurde das Product der abermaligen Einwirkung des Chlorstromes ausgesetzt. Diese Operationen wurden etwa viermal wiederholt, bis das Gemisch im Rohre kein Gas mehr absorbierte und sich in Wasser beim vorsichtigen Erwärmen vollkommen löste. Das so erhaltene Kaliumdoppelsalz wurde nun in Wasser von 50° C, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gelöst Sollte ein geringer Rückstand bleiben, so muss die Lösung vorher filtriert werden. Die erhaltene dunkel orangegelb gefärbte Lösung versetzte ich dann in der Kälte mit einem grossen Überschuss von Ammoniak. Auf fünfzehn Gramm Salz nahm ich 500 ccm Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,96. Die Flüssigkeit färbte sich dabei sofort grünlich, indem sich zugleich ein schwarz gefärbter Niederschlag von Oxydhydrat abschied. Nachdem das Gemisch einen Tag gestanden hatte, filtrierte ich von dem Niederschlage ab und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Bei jedem Versuche, den ich mit dem chemisch reinen Metall angestellt habe, hinterblieb stets nach dem Eindampfen ein geringer, schwarzer Rückstand, der mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, eine stark alcalisch reagierende Flüssigkeit nicht ergab. Es konnte also unter keinen Umständen das Chlorid einer Rutheniumbase vorliegen. Ich habe diese Versuche unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, bin aber stets zu den gleichen Resultaten bis jetzt gelangt. Als ich bei den ersten Dar-

stellungsversuchen dieser Verbindung ein nicht von mir gereinigtes Metall benutzte, machte ich allerdings dieselbe Beobachtung wie Claus [1]). Beim Eindampfen der abfiltrierten ammoniakalischen Lösung schieden sich kleine, schwefelgelbe Kristallschuppen ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Silberoxyd eine gelbe, stark alcalisch reagierende Flüssigkeit ergaben.

Bei den späteren Wiederholungen zur Darstellung des vermeindlichen Chlorids mit reinem Metalle ist es mir indessen nie gelungen, diese gelbe Verbindung wieder zu erlangen. Ich glaube deshalb wohl mit einigem Recht behaupten zu dürfen, dass es sich hierbei um Verunreinigungen des Rutheniums mit fremden Platinmetallen gehandelt hat, durch welche Claus ebenso wie ich irregeleitet wurde.

Auf diesem Wege scheint also meinen Beobachtungen nach eine Rutheniumbase nicht darstellbar zu sein.

Im Fehling, Handwörterbuch der Chemie B. V. pag 1309 fand ich unter dem Artikel Rutheniumbasen folgende Angabe: „Auch bei der Behandlung von Rutheniumoxydhydrat mit Ammoniak scheint sich eine Rutheniumbase zu bilden. Es entsteht zuerst eine dunkel gefärbte Lösung, welche aber bei erneutem Ammoniakzusatz violettrot wird und einen gelbbraunen Niederschlag abscheidet. Die von dem Niederschlage getrennte Lösung scheint eine ammoniakalische Rutheniumbase zu enthalten, die aber noch nicht untersucht ist."

Diese Angaben beruhen nach meinen Untersuchungen auf einem Irrtum respective auf einer Verwechslung. Rutheniumoxydhydrat, welches ich nach Claus [2]) durch Fällen von Rutheniumsulfat mit Natronlauge gewonnen hatte, zeigte nicht die geringste Löslichkeit in Ammoniak.

Wie gesagt, scheint hier eine Verwechslung vorzuliegen mit den Angaben über das Verhalten des Rutheniumtetroxyds gegen Ammoniak. Hierüber sagt Claus [3]):

„Wenig Ammoniak färbt die Lösung (RuO_4) dunkel, auf erneuten Zusatz wird sie violettrot, es bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag und in Lösung scheint eine ammoniakalische Rutheniumbase zu sein."

[1]) Beitr. zur Kenntniss der Platinmetalle.
[2]) Neue Petersb. acad. Bull. 1. 97.
[3]) „ „ „ „ 2. 158.

Diese Beobachtungen von Claus habe ich bei meinen Untersuchungen bestätigt gefunden, und es ist mir in der Tat gelungen, die sich hierbei bildende Base in reiner Form zu erhalten.

Ich ging bei diesen Versuchen von dem von genannten Forscher[1]) entdeckten Rutheniumtetroxyd, RuO_4, aus, das ich nach dem eingangs ausführlich geschilderten Verfahren durch Destillation einer stark alcalischen Kaliumruthenatlösung im Chlorstrome erhalten hatte. Da das so gewonnene Tetroxyd stets durch grössere Mengen Chlor verunreinigt ist, muss letzteres natürlich durch Abwaschen mit lauwarmen Wasser entfernt werden. — Das so gereinigte Tetroxyd wurde im Becherglase mit lauwarmen Wasser übergossen und bis zum Erkalten an einem dunklen Orte zur Lösung bedeckt stehen gelassen. Zu dieser Flüssigkeit wurde nach und nach das gleiche Volumen concentrierten Ammoniaks hinzugefügt. Hierbei zeigte sich genau dasselbe, was Claus[2]) bereits gefunden hat. Zunächst färbte sich die Lösung dunkler, dann vorübergehend violettrot, schliesslich dunkelbraun, während sich gleichzeitig ein dunkelbrauner Niederschlag abschied. Zugleich fand eine äusserst energische Stickstoffentwicklung statt. Die erhaltene Lösung liess ich einen Tag bedeckt stehen, filtrierte den Niederschlag ab und dampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade nicht ganz bis zur Trockene ein. Das in kleinen, kristallinischen Schuppen sich abscheidende Reactionsproduct wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser über Chlorcalcium getrocknet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle daraufhin zu weisen, dass die Darstellung dieser Verbindung nicht so einfach auszuführen ist, als es einer derartigen Beschreibung nach der Fall zu sein scheint. Bekanntlich ist das Rutheniumtetroxyd in Wasser ziemlich schwer löslich. Sollte ein Teil nun ungelöst bleiben, so darf man auf keinen Fall die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Ammoniak erwärmen. Ich habe nämlich folgende unangenehme Erfahrung gemacht: Als ich bei den ersten Darstellungsversuchen der Base nach Zugabe von Ammoniak die Flüssigkeit auf dem Wasserbade

[1]) Neue Petersb. acad. Bull. 1. 109.
[2]) „ „ „ „ 2. 158.

ganz gelinde erwärmte, reagierte das Ammoniak in ausserordentlich stürmischer Weise mit dem nicht in Lösung befindlichen Rutheniumtetroxyd unter Flammenerscheinung, zugleich war der nicht von der Flüssigkeit erfüllte Raum des Becherglases mit schwarzen, russartigen Partikelchen erfüllt. Überhaupt ist bei allem Arbeiten mit diesem Körper die grösste Vorsicht am Platze, da es mit vielen Körpern, so mit den meisten organischen Verbindungen heftig reagiert. Als Deville und Debray [1]) zur Reindarstellung dieses Körpers versuchten, die Säure zu destillieren, begann bei 108° eine Gasentwicklung und einige Augenblicke später trat eine fürchterliche Explosion ein, die das ganze Laboratorium mit schwarzen, russartigem Rauche von Rutheniumdioxyd und sehr intensivem Ogongeruch erfüllte.

Die Eigenschaften und Darstellungsweise der von mir gefundenen Base entsprachen in jeder Beziehung einer von Berzelius und von Claus [2]) untersuchten Osmiumverbindung.

Der erstere hat sie als Osmiumoxyd-Ammoniak beschrieben und ihr die Formel $OsO_2 \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} . H_2O$ zuerteilt. Claus[3]) hatte jedoch für diese Verbindung diese Structurformel $OsO \begin{matrix} NH_3 & OH \\ NH_3 & OH \end{matrix} . H_2O$ aufgestellt, aus dem Grunde, weil das Chlorid dieser Verbindung mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wieder die ursprüngliche Base in unveränderter Form lieferte

Die Bildung der von mir soeben beschriebenen Rutheniumbase kann man sich nach folgender Formel veranschaulichen:

$$3\,RuO_4 + 10\,NH_3 = 3\,RuO \begin{matrix} NH_3 & OH \\ NH_3 & OH \end{matrix} + 4\,N + 3\,H_2O.$$

Die Base bildete, wie schon oben erwähnt, einen braunschwarzen, schuppigen Körper, der an der Luft nach längerer Zeit Wasser und Kohlensäure anzieht. Im trockenen Rohre erhitzt, zersetzt er sich unter Funkensprühen und lebhaften Verpuffen. Erhitzt man die Verbindung gleich von Anfang an sehr stark, so wird die Masse unter Erglühen aus dem

[1]) Berl. Ber. 1875. 339.
[2]) acad. Bullet. 6. 172.
[3]) Neue Petersb. acad. Bull. 6, 172.

Rohre herausgetrieben. Bei der Zersetzung bilden sich Stickstoff, Ammoniak und reichliche Mengen von Wasserdampf, während metallisches Ruthenium zurückbleibt.

Die quantitative Analyse dieses Körpers bot beispiellose Schwierigkeiten. Nach einer Reihe von misslungenen Versuchen habe ich schliesslich folgenden Weg benutzt:

Die abgewogene Menge Substanz — man wendet zweckmässig nicht mehr als 0,2 gramm an — wurde im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome reduziert, worauf das im Schiffchen zurückgebliebene Ruthenium nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome direct zur Wägung gebracht wurde.

Wie schon aus den oben geschilderten Eigenschaften der Base hervorgeht, muss das Erhitzen der Base mit grösster Vor- und Umsicht vorgenommen werden. Ich verfuhr deshalb so, dass ich das auf zwei Stativklammern ruhende Verbrennungsrohr mit Asbestpapier umgab und nun langsam im Sinne des Gasstromes das Rohr erwärmte, schliesslich erhitzte ich, nachdem die heftigste Reaction vorüber war, mit der vollen Flamme eines Teclubrenners an der Stelle, an welcher das Schiffchen lag. Trotz aller dieser Vorsichtsmassregeln muss ich doch gestehen, dass ein Umherschleudern und Versprühen der Substanz im Rohre nicht zu verhindern ist. Deshalb sah ich mich genötigt, nach Beendigung der ersten Reduction und nach dem vollständigen Erkalten das Schiffchen aus dem kurzgewählten Glasrohre zu entfernen, und letzteres dann von der darin befindlichen Substanz zu befreien. Zu dem Zwecke wurde das Rohr schief auf zwei Stück weisses Glanzpapier gelegt und dann mit Hülfe eines feinen Haarpinsel, welchen ich an ein langes Glasrohr befestigt hatte, das im Rohre befindliche Ruthenium herausgeholt. Die kleinen Mengen der pulverförmigen Substanz besitzen die wertvolle Eigenschaft, an den Glaswänden nicht zu haften, so dass es bei einigermassen geschicktem Arbeiten gelingt, auch die geringsten Reste der aus dem Schiffchen in das Rohr geschleuderten Menge quantitativ auf das Glanzpapier zu befördern. Die nun folgende Sammlung der Substanzreste ergiebt sich von selbst. Es war nur nötig, diese sorgfältig zu sammeln und in das ebenfalls auf Glanzpapier ruhende Schiffchen überführen.

Da das Ammoniak der Verbindung sich nicht als solches bestimmen lässt — durch Kalilauge wird bekanntlich aus Verbindungen dieser Art nur ein geringer Teil Ammoniak nach fortgesetztem Kochen ausgeschieden — musste der Stickstoffgehalt der Base durch Verbrennen im Rohre nach Dumas ermittelt werden.

Aus den erhaltenen Analysenresultaten ging hervor, dass der Körper folgende Zusammensetzung hatte:

$$RuO \begin{matrix} NH_3 & OH \\ NH_3 & OH \end{matrix} \cdot 2\ H_2O.$$

Analyse:

I. angewandt 0,1084 Subst. gefunden 0,0494 = 45,56 % Ru
„ 0,1248 „ „ 0,0562 = 45,21 % Ru
berechnet: 45,86 % Ru.

II. angewandt 0,1010 Subst. gefunden 11 Vol. N. 15° T
und 735 B. = 12,3 % N
„ 0,1147 Subst. gefunden 13,3 Vol N 17° T.
und 733 B. = 12,9 % N
berechnet: 12,6 % N.

In viel heissem Wasser ist die Base mit braungelber Farbe löslich. In Säuren und zwar am leichtesten durch die Halogenwasserstoffsäuren findet leicht Lösung statt. Ferner zeigte es sich, dass die Base bei vorsichtigem Erwärmen von Kalilauge mit gelber Farbe gelöst wurde, bei fortgesetztem Kochen wird indess ein Teil des Ammoniaks abgespalten. Da die Salze meiner Base nur in amorphen Zustande existieren, so habe ich mich auf die Darstellung der Halogenderivate beschränkt.

Behufs Gewinnung dieser Salze bediente ich mich folgenden Weges: Ich löste die Base in Salzsäure, filtrierte die erhaltene Flüssigkeit und verdampfte sie auf dem Wasserbade bei nicht zu hoher Temperatur, wobei ich einen rötlichgelb gefärbten Rückstand erhielt. Letzterer wurde nun behufs weiterer Reinigung mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit stehen gelassen, bis die alcalisch reagierende Flüssigkeit in Silbernitratlösung einen in Salpetersäure ganz löslichen Niederschlag hervorrief, das heisst, Silberoxyd fällte; nur hierdurch konnte ich mich überzeusen, dass in der Tat eine halogenfreie Lösung vorhanden war. Aus

dieser Lösung stellte ich mir durch Versetzen mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren die betreffenden Salze in reiner Form her. Wie vorauszusehen war, lässt die Ausbeute an Salz zu wünschen übrig, da es nicht zu vermeiden ist, dass ein Teil der Base seiner geringen Löslichkeit wegen mit in den Niederschlag geht.

Das auf diese Weise erhaltene Chlorid der Base, von der Zusammensetzung $RuO \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$, bildet ein amorphes gelbrotes Pulver, das in Wasser nur zum Teil löslich ist; ein anderer Teil des Salzes ging dagegen selbst nach längerem Kochen nicht in Lösung. Vielleicht bilden sich hierbei, wie es auch bei der analogen Osmiumverbindung der Fall ist, neutrale, in Wasser lösliche, und basische, in Wasser nicht lösliche Salze.

Analyse:

angewandt 0,2524 Subst. gefunden 0,1148 = 45,48 % Ru
berechnet: 45,70 % Ru.

angewandt 0,3478 Subst. gefunden 0,4470 AgCl
= 31,71 % Cl
berechnet: 31,80 % Cl.

Das Bromid und Jodid der Base waren gelblichbraune, amorphe Körper, die an der Luft bald Feuchtigkeit anzogen und sich dann im Wasser nicht mehr lösten.

Lebenslauf.

Ich, Karl Trenkner, evangelischen Glaubens, preussischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren zu Sandersleben am 3. Februar 1875 als Sohn des verstorbenen Apothekenbesitzers Arnold Trenkner und seiner Ehefrau Luise, geb. Jantzen.

Ich besuchte die humanistischen Gymnasien zu Halberstadt und Hannover (Lyceum II). Letztere Anstalt verliess ich 1893 mit der Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen Dienst, um mich der Pharmazie zu widmen. Nach Absolvierung der gesetzlich vorgeschriebenen Lehr- und Servierzeit bezog ich die Universität Erlangen und unterzog mich daselbst nach drei Semestern der pharmazeutischen Staatsprüfung. Nach bestandenem Examen ging ich nach Rostock und studierte dorten drei Semester Chemie. Dann ging ich nach Erlangen zurück, um meine Ausbildung in den naturwissenschaftlichen Fächern, Chemie, Physik und Geologie zu vollenden.